



**Alceu Trofino  
Tomás Malheiro**

**Toxicidade de resíduos resultantes da  
abrasão de tintas aplicadas em estruturas  
marítimas**



**Universidade de Aveiro**  
2017

Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica.

Departamento de Biologia.

**Alceu Trofino**  
**Tomás Malheiro**

## **Toxicidade de resíduos resultantes da abrasão de tintas aplicadas em estruturas marítimas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Roberto Carlos Domingues Martins, Investigador em Pós-Doutoramento do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro, e do Doutor João André da Costa Tedim, Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha Esposa, Joaquina Júnias Domingos Manuel Malheiro, e a minha eterna e querida irmã Júlia Esperança Tomás Malheiro Nequetela “em memória”

## **O júri**

### **Presidente**

**Professora Doutora Maria Helena Figueira Vaz Fernandes**  
Professora Associada, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e Instituto de Materiais de Aveiro (CICECO), Universidade de Aveiro (Presidente do Júri)

**Doutor Frederico Calheiros Maia**  
Diretor de I&D, Smallmatek - Small Materials and Technologies, Lda.  
(Arguente)

**Doutor Roberto Carlos Domingues Martins**  
Investigador em Pós-Doutoramento, Departamento de Biologia e Centro de Estudos do Ambiente e do Mar, Universidade de Aveiro (Orientador)

## Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus pela vida e saúde, e por conceder-me esta tamanha bênção.

Ao meu orientador Doutor Roberto Martins, e ao meu co-orientador Doutor João Tedim, por todo ensinamento, pelas suas disponibilidades, empenho, pela paciência que tiveram comigo e o incentivo de nunca desistir, e ainda pelas suas críticas e sugestões que foram muito proveitosas para a realização deste trabalho. Obrigado estimados Professores por acreditarem em mim, mesmo quando eu me via sem forças para continuar. Agradeço igualmente a disponibilidade da empresa Smallmatek e seus colaboradores, pelo acompanhamento sempre oportuno, durante a fase dos trabalhos práticos, aos doutorandos Jorge Carneiro e Ana Caetano, às Doutoradas Isabel Sousa e Cristina Neves do CICECO pela ajuda nas técnicas de caracterização das amostras, e outras partilhas de conhecimentos.

A todos os docentes, técnicos dos laboratórios, funcionários administrativos do DEMaC o meu muito obrigado. Os meus votos de gratidão estendem-se igualmente a Doutora Joana Eloisa da Paixão Almeida Lopes, ao Secretário-geral do Ministério das Pescas Doutor Assís, ao tio Moisés Caquarta, ao Doutor Pacheco Francisco, aos meus tios e amigos José Mário, Luís Paulo, Isaías Gabriel, Moisés Viti, Evaristo Chiwale, José Emílio kawele, Isata Texeira Lemba, e suas respetivas esposas, também gostava de agradecer aos meus colegas que sempre me ajudaram, especialmente o Filipe Barbosa, Patrick Rocha, Bibiana Almeida, Carina Fidalgo, Pedro Guedes, Bernardo Casqueira e ao Hugo Dinís, sem deixar de parte aqueles amigos que a vida me deu como irmãos, Leonardo Nequetela, Adelmo Bravo, Avelino Jongolo, Nelson Sanches, Agostinho Vilali, Arcanjo Napoleão, Júlio Afonso, Alderico Bongue, o meu muito obrigado pelo vosso apoio moral, José Alfredo, meu grande camarada obrigado pela sua disponibilidade, em apoio de transporte nas minhas deslocações rápidas para Angola, Arguino Paulo Paíto meu amigo, obrigado por cuidares dos meus Pais no Huambo na minha ausência durante esse longo tempo, Silvanda da Silva obrigado prima, à Natália Rafael obrigado pelas tuas orações, e pela força que sempre me deste, Adelaide Inácio querida colega e amiga obrigado por acreditares sempre em mim, Ebiazaf Rafael obrigado pela força, meus queridos Eridson Saquenha, Pedro Hangula, Michel Kanianga, vocês foram a minha inspiração e modelo de superação obrigado manos, um agradecimento especial a Igreja Evangélica Baptista de Aveiro, por acolherem-me como filho e irmão em Cristo Jesus nosso Senhor. À família pastoral Pedro Jorge, e a família Lufilakio obrigado meus irmãos. Agradeço também à minha família que sempre me apoiou mesmo a distância especialmente aos meus Pais Isaías Malheiro e Ester Tomás Malheiro, aos meus irmãos Abgar Malheiro, Luisa Malheiro, e a Júlia Malheiro “em memória”, lembro-me que ainda em vida sempre te preocupaste com a minha alimentação estando distante de casa, dando-me conselhos úteis para uma alimentação saudável enquanto estudante, obrigado mana descansa em paz. Aos meus Pais e sogros Elias Manuel e Mariana Numbi Manuel, aos meus tios Amilcar Nhime Malheiro, Silva Malheiro, Zacarias Malheiro, Adriano Malheiro, uma vez que sempre me encorajaram a nunca desistir. E por último e não menos importante a minha esposa Joaquina Júnias Domingos Manuel Malheiro, por todo apoio incondicional e pela força que sempre me deu dia e noite, te amo minha Júnias, aos meus tios e companheiros de “luta” Jeremias António Malheiro e Eugénia Malheiro, por todo apoio prestado nos “bastidores” antes, durante, e depois da formação.

A todos aqueles aqui não referenciados, mas que de alguma forma contribuíram para o êxito deste final feliz, deixo o meu voto de gratidão que Deus vos dê em dobro, tudo quanto fizeram por mim.

## Palavras – chave

Revestimento anti-corrosão, acabamento, resíduos de tintas, inibidores de corrosão, avaliação da toxicidade, organismos aquáticos.

## Resumo

A aplicação de revestimentos protetores em estruturas marítimas total ou parcialmente imersas em água (ex. navios) é, historicamente, a técnica mais utilizada para fins de conservação e proteção das mesmas contra as condições agressivas da água do mar. No entanto, ao longo da vida útil das estruturas é necessário proceder à renovação/substituição cíclica dos revestimentos devido à diminuição da eficácia dos revestimentos com o passar do tempo. No momento da manutenção, reparação e desmantelamento de cada embarcação, são geradas grandes quantidades de resíduos de tinta nos estaleiros (ou em fábricas especializadas). Pese embora exista forte regulamentação para garantir a eliminação adequada e segura desses resíduos tóxicos, quantidades apreciáveis de pós e resíduos podem acabar no fundo dos rios, estuários ou mares, devido principalmente à ação do vento ou da chuva, com efeitos imprevisíveis e praticamente desconhecidos na vida selvagem. Por conseguinte, o presente estudo teve como objetivo avaliar os efeitos dos resíduos de tintas, recolhidas no campo (doca seca da Navalria, Aveiro) e preparadas em laboratório, testando a sua toxicidade em duas espécies estuarinas representativas da Ria de Aveiro (Portugal): o crustáceo *Corophium multisetosum* e o poliqueta *Hediste diversicolor*. No laboratório foram preparados seis tipos de resíduos provenientes de revestimentos comerciais: dois revestimentos anti-corrosão, dois acabamentos (barreira protetora adicional) e duas bi-camadas (compostas por um revestimento anti-corrosão e um acabamento). Uma vez que a composição química dos resíduos da doca seca era totalmente desconhecida e as folhas de segurança das tintas utilizadas no laboratório não contêm informações sobre a toxicidade das mesmas como um todo e sobre a composição de todos os componentes (ex. material de carga), decidiu-se caracterizar todos os resíduos em termos de morfologia, estrutura e composição. Foram empregues técnicas de espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrónica de varrimento (MEV) com espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). Contrariamente aos resultados observados com os poliquetas, verificou-se uma clara dose-resposta na exposição dos anfípodes a todos os resíduos de tintas (laboratoriais ou de campo), o que sugere uma associação entre a toxicidade, ecologia da espécie e as propriedades estruturais, morfológicas e composicionais dos resíduos das tintas. As análises de FTIR, MEV-EDS e DRX aos resíduos das tintas comerciais utilizadas no presente estudo revelaram a presença de cargas minerais (ex. aluminossilicatos; carbonatos), óxidos de titânio e ferro, entre outros ingredientes usualmente considerados inertes associados à componente de “carga” e pigmentos da tinta. O material recolhido junto à Navalria apresenta como principal diferença composicional face aos demais revestimentos testados em laboratório, sinais de Cu na sua composição que deverá estar associado à presença de resíduos de tintas anti-vegetativas.

## Keywords

Anti-corrosion coating, top-coat, paint residues, corrosion inhibitors, toxicity assessment, aquatic organisms.

## Abstract

Anti-corrosion and top-coat layers have been applied from the earliest times in maritime immersed structures (e.g. vessels) mostly for conservation and protection purposes against the sea water aggressive conditions. However, coatings renewal/replacement is needed in several moments along the in-service life time of the structures due to the decrease of the coatings effectiveness in a time-dependent manner. In each vessels' maintenance, reparation and dismantling moment, massive quantities of paint residues are generated in the dockyards (or other type of specialized factories). Although strict regulation exists to ensure the adequate and safe disposal of these toxic products, powders and residues may end up in the bottom of rivers, estuaries or seas, mostly due to the wind or rainfall action, with unpredictable and poorly known effects for wildlife. Therefore, the present study aimed at assessing the exposure effects of paint residues, from the field (Navalria dry docks) and laboratorial preparations, towards two representative estuarine species of the Ria of Aveiro lagoon (Portugal), the crustacean *Corophium multisetosum*, and the polychaete *Hediste diversicolor*. Laboratorial preparations included two anti-corrosion coatings, two top-coats and two bi-layers (composed by one anti-corrosion coating and one top-coat) that were applied dried scratched and then homogenized until obtain a fine powder. Since chemical composition of field residues were totally unknown and safety data sheets of the tested paints had limited information regarding the fillers (and other key components) and toxicity of the coatings as a whole, all tested residues were characterized in terms of morphology, structure and composition. Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) techniques were employed. Contrary to the results observed with the polychaetes, there was a clear dose-response in the exposure of amphipods to all paint residues (laboratories or field), suggesting an association between toxicity, species ecology and morphological and compositional properties of paint residues. FTIR, SEM-EDS and XRD showed the presence of mineral fillers (e.g. aluminosilicates, carbonates), titanium and iron oxides used as pigments, among other regular ingredients in the commercial paints. The Navalria residues presents Cu which was the main compositional difference compared to other coatings tested in the laboratory.

## Índice geral

<i>Introdução.....</i>	<i>1</i>
<i>1. Revestimentos protetores para substratos metálicos.....</i>	<i>2</i>
<i>1.1 Revestimentos anti-corrosão.....</i>	<i>4</i>
<i>1.2 Revestimentos anti-vegetativos.....</i>	<i>6</i>
<i>2. Ecotoxicologia.....</i>	<i>7</i>
<i>2.1 Efeitos das tintas e dos seus aditivos no ambiente marinho.....</i>	<i>8</i>
<i>Objetivo e metodologia do trabalho.....</i>	<i>11</i>
<i>Materiais e Métodos.....</i>	<i>12</i>
<i>2.1 Estratégia utilizada no trabalho.....</i>	<i>12</i>
<i>2.2 Descrição das tintas comerciais e seu processamento.....</i>	<i>13</i>
<i>2.3.1 Preparação dos revestimentos comerciais.....</i>	<i>15</i>
<i>2.3.2 Processamento dos revestimentos obtidos.....</i>	<i>16</i>
<i>2.4 Recolha e processamento de amostras da Navalria.....</i>	<i>17</i>
<i>2.5 Técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.....</i>	<i>17</i>
<i>2.5.1 Espectroscopia de Infravermelhos.....</i>	<i>18</i>
<i>2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento.....</i>	<i>18</i>
<i>2.5.3 Lupa Binocular.....</i>	<i>19</i>
<i>2.5.4 Difração de Raio X.....</i>	<i>20</i>
<i>2.6 Ecotoxicologia.....</i>	<i>21</i>
<i>2.6.1 Recolha e aclimação dos organismos.....</i>	<i>21</i>
<i>2.6.2 Determinação do tamanho das partículas do sedimento.....</i>	<i>22</i>
<i>2.6.3 Teste de exposição dos anfípodos.....</i>	<i>22</i>
<i>2.6.4 Teste de exposição dos poliquetas.....</i>	<i>23</i>
<i>2.6.5 Análise estatística.....</i>	<i>23</i>
<i>Resultados.....</i>	<i>25</i>
<i>3.1.2 MEV, EDS e granulometria dos resíduos.....</i>	<i>28</i>
<i>3.1.3 DRX.....</i>	<i>31</i>
<i>3.2 Amostras recolhidas na Navalria.....</i>	<i>33</i>
<i>3.3 Comparação em termos de caracterização dos resíduos das tintas preparadas laboratorialmente e dos resíduos recolhidos na Navalria.....</i>	<i>36</i>
<i>3.4 Ecotoxicidade: testes de exposição aguda.....</i>	<i>37</i>
<i>3.4.1 Anfípode Corophium multisetosum.....</i>	<i>37</i>
<i>3.4.2 Poliqueta Hediste diversicolor.....</i>	<i>42</i>
<i>3.5 Análise comparativa e holística dos resultados obtidos.....</i>	<i>43</i>
<i>Discussão.....</i>	<i>44</i>
<i>4.1 Toxicidade de resíduos das tintas comerciais.....</i>	<i>44</i>
<i>4.2 Toxicidade de resíduos de tintas da doca seca da Navalria.....</i>	<i>49</i>
<i>Conclusões e trabalhos futuros.....</i>	<i>52</i>
<i>Referências bibliográficas.....</i>	<i>54</i>
<i>Webgrafia.....</i>	<i>59</i>
<i>Anexos.....</i>	<i>60</i>



## Introdução

A corrosão e a bio-incrustação são dois problemas que têm numerosas consequências sócio-económicas nas sociedades contemporâneas. Todas as infraestruturas modernas construídas pelo Homem contêm metais, ligas ou materiais não-metálicos, que durante a exposição aérea ou aquática se vão degradando, requerendo medidas preventivas e/ou corretivas para prolongar o tempo de vida das mesmas, bem como a segurança do Ser Humano e a proteção do ambiente (Zheludkevich et al., 2012).

Estudos na área de corrosão mostram que os custos diretos associados com a reparação ou substituição de estruturas podem atingir 3 a 4% do PIB nos países industrializados (Zheludkevich et al., 2012). A corrosão corresponde ao conjunto de reações (electro) químicas estabelecidas entre um metal e o meio circundante, tendo como consequência a destruição do metal, e uma das formas mais comuns de proteção de substratos metálicos contra a corrosão, consiste na aplicação de revestimentos impregnados com inibidores de corrosão (ex: óxidos de ferro, crómio, chumbo, fosfatos, nitratos/nitritos, vanadatos, mercaptobenzotiazol, entre outros). Por sua vez, a bio-incrustação, que corresponde à adesão e sucessão progressiva de organismos incrustantes em estruturas total ou parcialmente submersas, é responsável pelo aumento em 40% do consumo de combustível pelos navios de transporte de mercadorias, com o consequente aumento das emissões dos gases de efeito estufa, pela menor eficiência e eventual colapso/afundamento de estruturas “off-shore” (p. ex. bóias, estruturas de aquaculturas, plataformas de produção de energia eólica ou de extração de petróleo), e pela aceleração da corrosão e introdução accidental de espécies exóticas (transportadas no casco dos navios) resultando em alterações na biodiversidade (Cao et al., 2011). A bio-incrustação tem sido minimizada, desde o tempo das primeiras civilizações, preferencialmente através da aplicação de revestimentos protetores anti-vegetativos. Estes revestimentos eram baseados em materiais que funcionavam tradicionalmente como barreira à instalação dos organismos incrustantes ( ex.: ceras, gorduras, alcatrão, borracha, ebonite ou cortiça usados até à Revolução Industrial; polímeros hidrofóbicos como o polidimetilsiloxano), ou continham biocidas, tais como metais (ex.: cobre, utilizado desde os Fenícios e os Cartagineses e que continua a ser amplamente utilizado; chumbo, zinco ou níquel), compostos organo-estânicos (ex.: tributilestanho-TBT que se tornou amplamente usado devido à sua elevada eficiência e versatilidade) e mais recentemente, através de uma nova geração de biocidas orgânicos (ex.: Irgarol® 1051,

Diuron, Sea-Nine™211) (Arai & Harino, 2009). Esta listagem de tecnologias (não exaustiva) demonstra o quão desafiante tem sido a mitigação dos fenómenos da corrosão e da bio-incrustação. De facto, a prática da indústria de revestimentos tem-se alterado completamente nas últimas décadas, por forma a aumentar a eficiência e durabilidade dos referidos revestimentos, mas também devido à legislação mais restritiva nos países ocidentais, que reflete uma maior preocupação com a saúde pública e com a sustentabilidade dos ecossistemas. Entre os casos mais emblemáticos, destaca-se a proibição da utilização dos derivados de crómio ( $\text{Cr}^{6+}$ ) como inibidores de corrosão e o tributilestanho como biocida anti-vegetativo, devido à elevada toxicidade e efeitos carcinogénicos destes compostos (Arai & Harino, 2009; Besten & Munawar, 2005).

## **1. Revestimentos protetores para substratos metálicos**

As ligas metálicas utilizadas na indústria naval podem agrupar-se em duas grandes classes em termos composicionais: ferrosas e não ferrosas. A liga cujo constituinte principal é o ferro, denomina-se ferrosa, e nesta classe, incluem-se os aços e o ferro fundido (Callister et al., 2012). As ligas não ferrosas, tal como o nome indica não são baseadas predominantemente em ferro, e podem incluir bronze ou cobre e zinco (liga metálica conhecida por latão). As ligas ferrosas têm uma grande importância na engenharia de materiais, sendo amplamente utilizadas devido às seguintes características:

- ✓ O ferro é um elemento abundante na crosta terrestre;
- ✓ O ferro metálico e as ligas de aço são produzidos utilizando técnicas de extração, beneficiação e formação altamente otimizadas e com custos relativamente baixos;
- ✓ As ligas ferrosas são versáteis, podendo ser fabricadas com uma ampla variedade de propriedades físicas e mecânicas. No entanto, as ligas ferrosas são suscetíveis à corrosão (Callister et al., 2012).

A aplicação de revestimentos protetores é a forma mais eficaz para proteger os metais e as ligas utilizadas nos navios e outras estruturas marítimas das condições ambientais, que são particularmente agressivas no ambiente marinho, devido à elevada concentração de cloretos. Durante o seu tempo de vida, estes revestimentos estão em contacto direto com o ambiente marinho, seja porque vão lixiviando alguns componentes para o meio aquático ou porque no fim-de-vida das tintas, os resíduos resultantes da sua remoção podem entrar diretamente nos ecossistemas. Ora, o ciclo de vida de uma embarcação inclui a montagem, operação, manutenção, reparação e no final de vida, o desmantelamento e reciclagem de materiais, em

muitos casos. Nas fases de manutenção ou reparação, os revestimentos em final de vida são removidos e substituídos por novas camadas, que incluem pelo menos um primário anti-corrosão e um acabamento (“top-coat” com função de barreira protetora adicional) que pode conter biocidas (tinta anti-vegetativa) ou não, tal como ilustra a figura 1. Geralmente, entre o primário e o acabamento é aplicada uma camada de aderência ou selante, especialmente quando o primário anti-corrosivo contém componentes que possam afetar negativamente a aderência da camada mais externa, como por exemplo, o caso dos primários que contêm alcatrão da hulha que podem afetar a eficiência das tintas anti-vegetativas (Almeida et al., 2007). Assim sendo, importa conhecer a composição das tintas e antecipar os efeitos que os diferentes ingredientes poderão ter nos organismos vivos, de forma a promover a sustentabilidade dos ecossistemas estuarinos e marinhos. Os revestimentos são compostos essencialmente por pigmentos, resinas, solventes e aditivos. Uma das funções do pigmento é de conferir cor à tinta de revestimento, para além de conferir a textura e a tenacidade. Materiais como óxido de ferro, é usado como pigmento colorífico e o óxido de titânio como pigmento para aumentar a opacidade do revestimento. Os solventes têm a função de diluírem a tinta de maneira que sejam capazes de cobrir completamente a superfície a pintar, podendo ser utilizado acetona, xileno, tolueno, metil-benzeno, ou outros materiais orgânicos nas tintas de base solvente, ou água nas tintas de base aquosa (Papaioannou, 2003). A resina ou ligante é o elemento que tem a função de formar o filme seco, proporcionando maior aderência na ligação dos pigmentos. Os aditivos são normalmente usados em quantidades menores, proporcionando melhorias de determinadas propriedades (ex. aspeto visual, propriedades anticongelantes, proteção anti-corrosão, adesão de organismos) (Papaioannou, 2003).

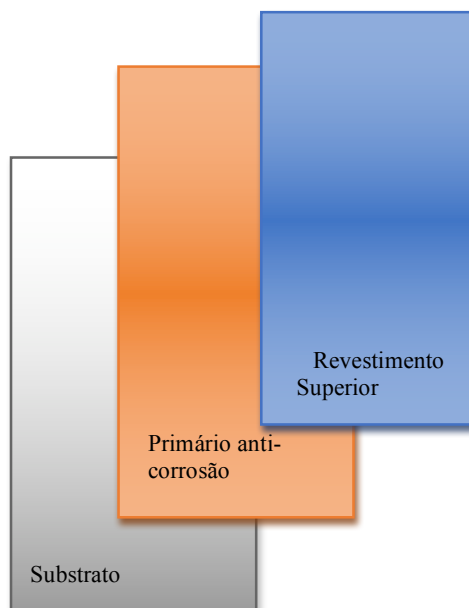


Figura 1 – Esquema básico de pintura de superfícies metálicas.

### 1.1 Revestimentos anti-corrosão

A corrosão é um fenômeno cotidiano que pode ser observado em diversos materiais metálicos. É definido como sendo o conjunto de reações (eletro) químicas estabelecidas entre um metal e o meio circundante, que leva à destruição do metal. Existem vários tipos de corrosão destacando-se os seguintes: corrosão uniforme, corrosão galvânica, corrosão em fendas (“crevice corrosion”), corrosão por picadas, corrosão intergranular, corrosão seletiva, corrosão – erosão, e corrosão sob tensão (Silva, 2012). De uma maneira geral distingue-se a corrosão de origem endógena e a corrosão de origem exógena. A corrosão endógena é uma corrosão característica ao material; geralmente, manifesta-se sob a forma de corrosão uniforme, como no caso dos materiais monofásicos suficientemente homogêneos, ou no caso onde as heterogeneidades se encontram repartidas de maneira uniforme, nos materiais polifásicos (Silva, 2012). Também é possível uma manifestação sob a forma de corrosão localizada, neste caso quando as heterogeneidades (p. ex. inclusões) se encontram suficientemente estendidas para fixar, de forma permanente, áreas anódicas em pontos discretos da superfície do metal (p. ex. corrosão por picadas). Na corrosão exógena as causas são originadas por fatores externos. Manifesta-se frequentemente pela existência de zonas anódicas e catódicas localizadas, tendo como fatores principais os acidentes devido à

conformação do metal, defeitos de superfícies (p.ex. riscos, encruamentos locais, dobragem de tubos, tensões residuais, entre outros) e de conceção da estrutura (Silva, 2012).

Uma estratégia amplamente utilizada na prevenção ou minimização da corrosão é a adição de inibidores de corrosão nos revestimentos protetores. Tratam-se de compostos orgânicos ou inorgânicos que, quando adicionados aos revestimentos, limitam o desenvolvimento das reações de corrosão. Normalmente, esses inibidores atuam na superfície metálica formando um filme muito fino e consistente, permitindo a redução da velocidade de corrosão (Frauches-Santos et al., 2014). Os compostos químicos que podem ser utilizados para esta finalidade devem, regra geral, apresentar algumas características particulares. Os compostos inorgânicos, por exemplo, devem ser capazes de oxidar o metal, formando uma camada passiva sobre a superfície do mesmo. Os inibidores orgânicos são compostos contendo grupos insaturados e grupos fortemente polares devido à presença de átomos de azoto, oxigénio ou enxofre. Estes são geralmente indicados para proteger os materiais em meio ácido, por serem inibidores de adsorção (ex. aminas, aldeídos, compostos da família azolas, compostos heterocíclicos azotados, compostos contendo enxofre e compostos acetilénicos) (Frauches-Santos et al., 2014). Os inibidores de corrosão à base de crómio ( $\text{Cr}^{6+}$ ), todos de elevada eficiência, foram amplamente utilizados até à sua total proibição devido à sua elevada toxicidade. Atualmente, entre os seus substitutos poder-se-ão encontrar fosfatos, nitratos, vanadatos, compostos da família das azolas, entre outros (Frauches-Santos et al., 2014).

Na figura 2A é possível observar o resultado da corrosão num navio abandonado. A figura 2B ilustra o processo de pintura numa doca seca.



Figura 2 - navio completamente oxidado (A) e navio protegido pela pintura (B).

A indústria naval é um dos setores onde a corrosão tem maior impacto, visto que as embarcações são fabricadas com ligas ferrosas, operando em água salgada. Por esta razão, tem-se procurado desenvolver materiais e revestimentos que reduzam o efeito da corrosão nos equipamentos, e que aumentem a sua durabilidade, com especial enfoque na melhoria da eficiência da pintura anti-corrosão (Costa et al., 2011). Alguns fabricantes de tintas, guiam-se pela norma ISO 12944 que define e categoriza a corrosão de acordo com o grau de corrosividade das estruturas de aço (p.ex.: C1/C2 para estruturas interiores, menos expostas à corrosão até C5 para estruturas exteriores). Os revestimentos têm forçosamente diferente durabilidade dependendo da natureza dos seus constituintes. Assim, em alguns casos, revestimentos com base alquídica ou de poliuretano, terão uma duração máxima de 5 anos, se aplicadas com espessura de 40  $\mu\text{m}$ . Para duração superior (5 a 15 anos), o tipo de revestimento recomendado deve ser de base acrílica, epoxídica ou poliuretano, cuja espessura deverá variar entre 40-300  $\mu\text{m}$  em função do grau de corrosão a que a estrutura estará previsivelmente exposta (www.hempel.pt, 2017).

## **1.2 Revestimentos anti-vegetativos**

A bio-incrustação ou incrustação biológica é definida como um processo físico-biológico que corresponde à colonização e a sucessão de organismos (bactérias, algas e invertebrados) sobre a superfície de estruturas submersas, sejam elas naturais (ex. substratos, consolidados, organismos) ou artificiais (ex. plataformas, cascos de embarcações, bóias, cabos). A indústria naval tem usado diversas estratégias para mitigar este problema. Entre elas, destaca-se o recurso à adição de biocidas em revestimentos protetores. Os biocidas anti-incrustação devem possuir as seguintes características:

- ✓ Atividade de largo espetro;
- ✓ Baixa toxicidade para mamíferos, peixes e outros vertebrados;
- ✓ Baixa solubilidade na água do mar;
- ✓ Reduzida bioacumulação na cadeia alimentar;
- ✓ Não ser persistente no meio ambiente;
- ✓ Compatibilidade com matérias-primas do revestimento;
- ✓ Preço e performance adequados (Arai & Harino, 2009).

O tributil-estanho (TBT), o trifenil-estanho (TPT) e outros compostos organo-metálicos foram amplamente usados como biocidas nos revestimentos anti-vegetativos durante a segunda metade do século XX. Estes aditivos eram muito eficientes contra as espécies

incrustantes. No entanto, apresentavam elevada toxicidade e causavam disrupção endócrina em espécies não-alvo, o que teve impactos catastróficos no ecossistema (Arai & Harino, 2009).

Por este motivo, a sua utilização foi completamente proibida pela Organização Marítima Internacional (IMO) (Arai & Harino, 2009). No seguimento desta proibição, aquela organização sugeriu a criação de alternativas mais ecológicas, livres de estanho, o que promoveu a investigação e desenvolvimento de uma nova geração de biocidas eficientes, maioritariamente orgânicos, mas com menor impacto no ecossistema, tal como o Irgarol<sup>®</sup> 1051, Diuron, Sea-Nine<sup>™</sup>211, entre outros. Atualmente, os biocidas mais usados nos revestimentos anti-vegetativos tem por base o cobre, tais como o óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ou tiocianato cuproso ( $\text{CuSCN}$ ) (Arai & Harino, 2009).

## **2. Ecotoxicologia**

A ecotoxicologia é a ciência que avalia os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas em organismos vivos (excepto o Homem), populações e comunidades, animais ou vegetais, aquáticos ou terrestres, num contexto integrado e interativo com o meio bio-físico-químico envolvente. A toxicologia abrange o estudo do efeito de qualquer substância/composto químicos sobre o ecossistema, incluindo o Homem. Assim, a ecotoxicologia é uma disciplina integrada na toxicologia e na ecologia (Arai & Harino 2009; Besten & Munawar, 2005).

Os testes de toxidade são utilizados para avaliar a toxicidade de um dado composto (ou mistura de compostos), em solução ou em matrizes complexas (ex. sedimento), em condições ambientais controladas. Os testes de toxicidade devem ser realizados, sempre que possível, de acordo com protocolos padronizados que contêm instruções detalhadas e recomendações sobre como executar os mesmos e que permitem, desta forma, aumentar a fiabilidade dos resultados e garantir a comparabilidade dos dados (ex.: USEPA, OCDE, ASTM, ISO) (Besten & Munawar, 2005). Os parâmetros a avaliar dependem em grande medida do objetivo do teste, da espécie escolhida e da natureza físico-química do composto a testar. A exposição a um dado composto pode induzir mortalidade (teste agudo), ou efeitos sub-letais (teste crónico; curta ou longa duração, por exemplo, 10 ou 28 dias no caso de bioensaio com sedimento), nomeadamente alterações fisiológicas e/ou comportamentais (locomção, capacidade de se enterrar no sedimento, crescimento, desenvolvimento, reprodução), bioquímicas (ex.: stress oxidativo, respostas anómalas dos sistemas anti-

oxidante, destoxificação e neurotransmissão), entre outras. Os testes de toxicidade têm diversas vantagens, nomeadamente por possibilitarem a avaliação dos efeitos de um ou vários compostos em organismos invertebrados, de forma expedita, simples e económica, sem muita exigência em termos de equipamento e sem tantos problemas éticos no caso de experimentação animal com vertebrados (Besten & Munawar, 2005).

No entanto, vários investigadores têm indicado muitas desvantagens, nomeadamente a possibilidade de provocar efeitos irreversíveis nos organismos testados, que muitas vezes são sencientes (isto é, podem sentir a dor e causar algum grau de sofrimento), são limitados na simulação das verdadeiras condições do ecossistema (uma vez que no laboratório só se testa um composto e, num cenário real, o sedimento pode ter centenas de compostos depositados), entre outras limitações. Apesar destas limitações, os testes de toxicidade são a melhor forma de avaliar os potenciais impactos dos xenobióticos nos seres vivos e prever eventuais efeitos no Ser Humano (Besten & Munawar, 2005).

## **2.1 Efeitos das tintas e dos seus aditivos no ambiente marinho**

O ambiente marinho é bastante dinâmico em termos ecológicos devido à sua biodiversidade e elevada abundância de organismos (Besten & Munawar, 2005). Os sedimentos no fundo do mar, rio, estuário ou lagoa fornecem o habitat permanente ou temporário para a alimentação, reprodução, e crescimento de muitos organismos aquáticos (Besten & Munawar, 2005). Assim, sedimentos contaminados podem ter uma ação nefasta (morte, alterações fisiológicas, bioquímicas ou moleculares) nos organismos bentónicos (organismos que habitam ou interagem com o sedimento). Em muitos casos, podem ser uma fonte de contaminantes que entrarão na cadeia alimentar, potenciando/amplificando aqueles efeitos em animais no topo da cadeia, tais como seres humanos (Besten & Munawar, 2005). É reconhecido que este compartimento é um repositório de muitos compostos químicos, podendo, dependendo da sua natureza, perdurar e estarem biodisponíveis por muito tempo (EPA, 1994). No que concerne aos sedimentos da Ria de Aveiro, elevadas concentrações de contaminantes (ex.: mercúrio, chumbo) têm sido reportadas na literatura associadas a atividade portuária e industrial (sem regulação durante quase todo o século XX) em algumas zonas deste ecossistema (Rato, 2009; Velez et al., 2015). Apesar do controlo das descargas de contaminantes ainda assim é de esperar, que haja concentração dos mesmo nos ecossistemas afetando não só os organismos que vivem neste sistema lagunar, mas também



a saúde pública. Assim, recomendam-se estudos de avaliação dos níveis de contaminação e da toxicidade dos contaminantes detetados (Besten & Munawar, 2005). A avaliação da toxicidade no compartimento aquático tem-se focado sobretudo em metais, metalóides, fármacos, pesticidas, nanomateriais, aditivos utilizados nos revestimentos (maioritariamente biocidas anti-vegetativos). (Arai & Harino, 2009; Besten & Munawar, 2005; Abreu et al., 2016) Entre a última classe de compostos, os biocidas são compostos poderosos que atuam preferencialmente em espécies-alvo (bactérias, microalgas, macroalgas, briozoários, bivalves, poliquetas, ou outros organismos incrustantes), podendo, na esmagadora maioria dos compostos, ter efeitos adversos em espécies não-incrustantes, tais como alterações bioquímicas, fisiológicas, comportamentais (locomução, reprodução, alimentação) ou mesmo letalidade (Abreu et al., 2016) Entre os aditivos mais estudados, destacam-se os inibidores de corrosão à base de crómio ( $\text{Cr}^{6+}$ ) e o biocida anti-vegetativo tributilestanho, devido à elevada toxicidade e efeitos carcinogénicos destes compostos em numerosas espécies não-alvo, bem como à sua capacidade de biomagnificação ao longo da cadeia trófica (Arai & Harino, 2009; Besten & Munawar, 2005). A compilação desta informação pelos ecotoxicologistas e o alerta da comunidade científica para os efeitos destes e outros compostos no ecossistema aquático, levou a que a sua utilização em revestimentos fosse banida pela Organização Marítima Internacional e Comissão Europeia (Arai & Harino, 2009; Besten & Munawar, 2005). Desde então, tem sido notável a aposta na investigação, e desenvolvimento para obtenção de revestimentos anti-corrosão e anti-vegetativos eficientes mas, mais amigos do ambiente, em concordância com a legislação em vigor (Diamantino et al., 2014). Para tal, a aposta tem-se centrado no desenvolvimento de uma nova geração de biocidas orgânicos de rápida degradação bioquímica no ambiente (ex.: Irgarol<sup>®</sup> 1051, Diuron, Sea-Nine<sup>™</sup>211), utilização de inibidores de corrosão alternativos (ex. fosfatos, vanadatos), encapsulamento de espécies ativas e na utilização de revestimentos à base de polímeros hidrofóbicos (como o polidimetilsiloxano) para substituir os revestimentos convencionais (Zheludkevich et al., 2012; Arai & Harino 2009). Apesar dos menores impactos ambientais dos biocidas mais recentes, numerosos estudos têm mostrado que concentrações ambientalmente relevantes (na casa dos poucos  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de alguns destes compostos podem induzir efeitos nefastos em microalgas, crustáceos ou peixes (tabela A1, anexos).

As tintas protetivas têm sido amplamente testadas em termos de toxicidade sobretudo as tintas anti-vegetativas (ex. Löschau & Krätke, 2005; Ytreberg et al., 2010; Karlsson et al., 2010), embora face à quantidade de referências disponíveis no mercado fosse expetável

encontrar ainda mais dados. No entanto, importa referir que são escassos os estudos com tintas anti-corrosão e revestimentos superiores com função de barreira protetora adicional (Tserpes, 1984; Madsen et al., 2000; Gade et al., 2011, 2012) e, à luz do nosso conhecimento, não existem estudos publicados com dados de toxicidade dos resíduos resultantes da abrasão deste tipo de revestimentos em fim de vida. Não é de descartar que uma parte dos resíduos gerados durante ou após as atividades de remoção das tintas das estruturas metálicas possam ter como destino final o fundo dos estuários/rios/lagoas circundantes à doca seca. Regra geral, tal pode suceder devido à utilização de solventes ou água na remoção de resíduos sólidos, ação de agentes naturais (marés, precipitação, ventos) ou de atividades antropogénicas, por exemplo, no caso do transporte ou acondicionamento incorreto desses resíduos, que promovam o derrame/descarga acidental e pontual de quantidades consideráveis destes contaminantes para o meio aquático circundante. Tais resíduos tendem a sedimentar no fundo daqueles ecossistemas, devido a ação da gravidade e à maior densidade dos materiais comparativamente à água. Uma parte deles, poderão inclusivamente ser transportados, devido à ação das marés, para áreas distantes e aí persistir até à sua decomposição/transformação biogeoquímica.

## **Motivação e relevância do presente estudo**

Tendo em consideração o estado da arte apresentado anteriormente, torna-se evidente que existe uma falha no conhecimento relativamente à toxicidade de resíduos de tintas anti-corrosão e revestimentos superiores. Portanto, a pergunta que se coloca é saber se os resíduos de tintas protetoras de estruturas metálicas marinhas podem causar toxicidade em organismos bentónicos (organismos que vivem ou interagem com o sedimento), mesmo após o final de vida útil da (s) tinta (s). A condução de um estudo que tente responder esta pergunta (de forma mais ou menos completa) trará de certo inovação, e novas luzes sobre o impacto destes contaminantes nos ecossistemas marinhos. Além do mais, acredita-se que possa ser precursor de novos estudos científicos que possibilitarão melhorias na legislação vigente (por exemplo afinar os mecanismos de vigilância, remoção e transporte deste tipo resíduos) e darão resposta aos desafios sociais atuais a nível nacional e Europeu, especialmente relacionados com a proteção do ambiente.

## **Objetivo e metodologia do trabalho**

O presente trabalho visa avaliar a toxicidade dos resíduos de revestimentos marítimos em final de vida, obtidos laboratorialmente e num cenário real.

Para tal, recolheram-se resíduos recolhidos numa doca seca de Aveiro (cuja composição era desconhecida) e preparados num cenário laboratorial (onde se recriou a aplicação de filmes de revestimentos anti-corrosão e “top-coats” em substratos de vidros, seguida da sua remoção e homogeneização para obtenção dos resíduos). Os resíduos foram devidamente caracterizados com técnicas adequadas, tais como microscopia eletrónica de varrimento (MEV), difração de raio-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Posteriormente, realizou-se a avaliação da sua toxicidade expondo durante 10 dias os anfípodes e os poliquetas (recolhidos em áreas pristinas), em recipientes com sedimento (previamente contaminado com uma dada quantidade de resíduos de revestimentos) e com água do mar artificial, simulando assim as condições no seu ambiente natural. No final do teste, avaliou-se a mortalidade dos organismos e calculou-se a concentração letal média (CL<sub>50</sub>)

## Materiais e Métodos

### 2.1 Estratégia utilizada no trabalho

Nesta secção é apresentada todo o plano de atividade experimental desenvolvido para a presente dissertação de Mestrado, incluindo todas as metodologias e técnicas utilizadas, apresentada de forma simplificada na figura 3A e B. A primeira parte do trabalho laboratorial consistiu na preparação de filmes recorrendo a formulações de revestimentos aplicados na indústria naval, destacamento dos filmes obtidos, moagem e pesagem das partículas resultantes. O material preparado em laboratório foi devidamente caracterizado e posteriormente comparado com os resíduos recolhidos numa doca seca no porto de Aveiro, pertencente à empresa Navalria, do grupo Martifer, na fase de manutenção de uma embarcação, tal como ilustrado na figura 4. A comparação realizou-se ao nível das propriedades físico-químicas dos resíduos e da sua toxicidade em organismos estuarinos.

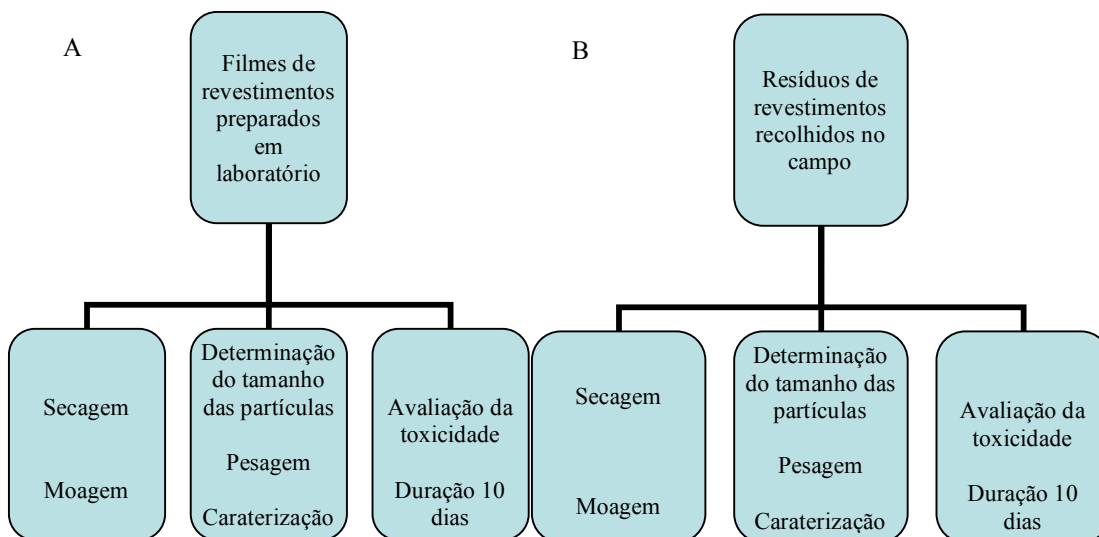


Figura 3 - Metodologia utilizada, entre as amostras preparadas em laboratório esquema A e amostras recolhidas na doca seca da Navalria na fase de manutenção da embarcação esquema B.

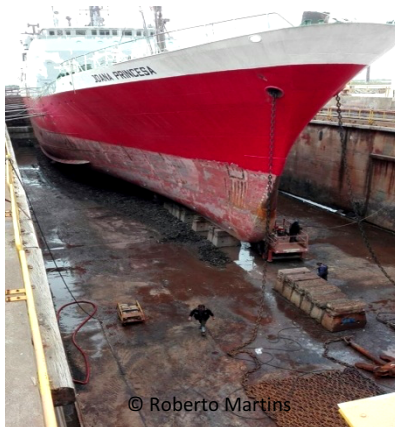


Figura 4 – Local de recolha dos resíduos na doca seca dos estaleiros do grupo Navalria em Aveiro.

## 2.2 Descrição das tintas comerciais e seu processamento

As formulações usadas na preparação laboratorial de revestimentos (tabela 1) e posterior processamento em partículas moídas foram as seguintes:

- a) Primário epóxi da Hempel (Hempadur 45141) de base multicomponentes, denominado doravante como **P1**;
- b) Primário epóxi da Jotun, de base solvente e de 2 componentes (A – 478 tinta, e B 479 endurecedor, Jotacote Universal), denominado doravante como **P2**;
- c) Acabamento (“top-coat”) da Hempel consiste numa tinta de poliuretano, base de produtos multi-componentes (Hempathane Topcoat 55210), denominado doravante como **TC1**;
- d) Acabamento (“top-coat”) da Jotun (Hardtop XP componente A e B), com a mesma base que o primário, denominado doravante como **TC2**;
- e) Bicamada da Hempel resultante da aplicação do **P1+TC1** denominado doravante de **B1**;
- f) Bicamada da Jotun resultante da aplicação do **P2+TC2** denominado doravante como **B2** (as tintas foram adquiridas na empresa Sodoca, na Gafanha da Nazaré, em Aveiro).

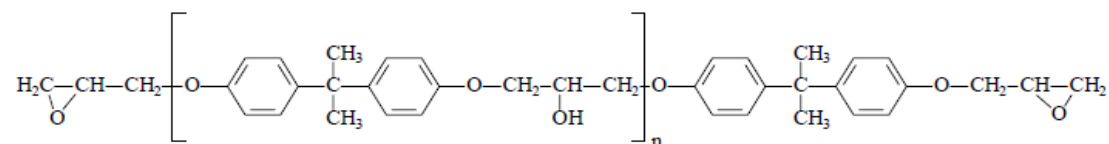
Utilizou-se ainda o spray hidrofóbico FORMULA 10 e Dynasytan SIVO CLEAR EC (produto da Ambarsil & EVONIK) para a preparação dos substratos de vidro. Parte do trabalho experimental (aplicação dos revestimentos) e sua moagem decorreu nas instalações da empresa Smallmatek Lda.

Tabela 1 – Designação adotada para as tintas comerciais isoladas ou em bicamada aplicadas em laboratório, bem como dos resíduos recolhidos no campo (Navalria).

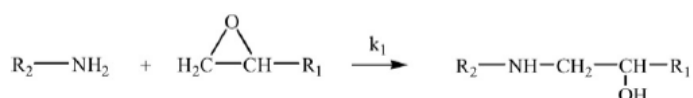
<b>Código</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>TC1</b>	<b>TC2</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>NR</b>
<b>Nomes da tinta</b>	Primário Hempel	Primário Jotun	Revestimento Superior Hempel	Revestimento Superior Jotun	Bicamada Hempel	Bicamada Jotun	Navalria

Apesar da dificuldade associada com a determinação precisa da composição das tintas comerciais, procedeu-se à recolha de informação disponível nas fichas técnicas e de segurança de forma a articular com os dados obtidos na caracterização composicional, estrutural e morfológica dos revestimentos processados laboratorialmente e correlacionar estes dados com os resultados de toxicidade.

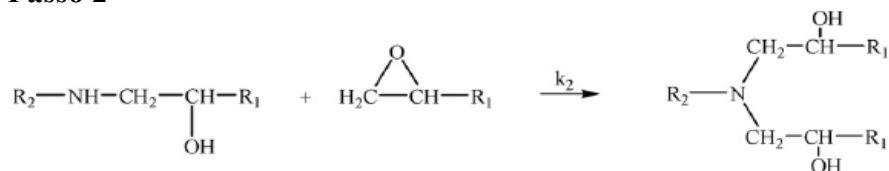
O primário da tinta comercial 1 (**P1**) consiste numa resina epóxidica obtida pela reação entre éter diglicídico de bisfenol A e a epiclórídina (DGEBA) cuja base, é formada por diferentes componentes como xileno, fenol-metilestireno, n-butanol, etilbenzeno, álcool benzílico, 1,3-bis (hidroxiocetadecanamida – n-metilo), benzeno (Ficha de segurança Hempadur 45141). A figura 5 ilustra a estrutura química da resina (DGEBA) e mecanismo de reticulação entre resinas epóxicas e poliaminas.



### Passo 1



### Passo 2



### Passo 3

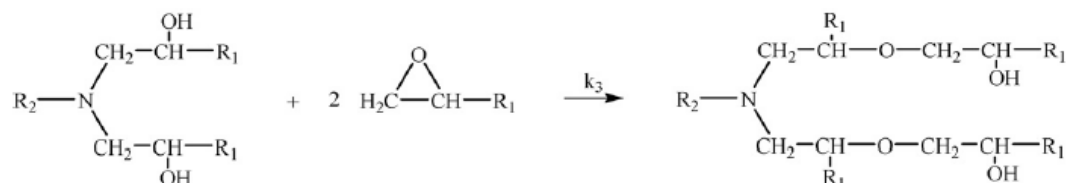


Figura 5 – Estrutura química da resina DGEBA e mecanismo de reticulação entre resinas epóxicas e poliaminas (Astruca et al., 2009).

O revestimento utilizado como acabamento da marca 1 (**TC1**) consiste num poliuretano reticulado usando um isocianato e um diol (figura 6). De acordo com a ficha técnica é possível destacar na sua composição a presença de nafta de petróleo aromática, xileno, etilbenzeno, ácido hidroxiocetadecanóico, benzenodimetanamina e hexametilenodiamina, acrilato de n-butilo, metacrilatos. O agente de cura é constituído por um homopolímero de hexametileno – 1,6 – diisocianato, acetato de 1-metil -2-metoxietileno, xileno, etilbenzeno, n-butanol, nafta de petróleo, ácidos gordos, propanodiamina entre outros (Ficha de segurança Hempathane 55210).

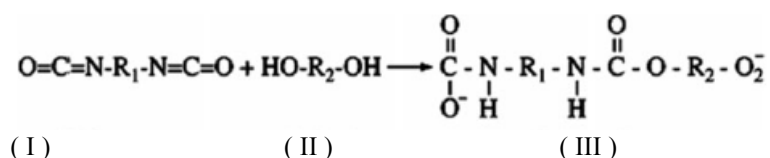


Figura 6 – Formação das ligações uretano (III) a partir da reação entre um poliol (II) e um diisocianato (I) (Trovati et al., 2010).

O primário do sistema comercial 2 (**P2**) é baseado num revestimento epóxidico de dois componentes, podendo ser usado como primário, revestimento intermédio, revestimento de acabamento, ou como sistema de revestimento único em condições de imersão (Ficha de segurança Jotacote Universal componentes A e B). O revestimento utilizado como acabamento (**TC2**) é um revestimento baseado em poliuretano acrílico alifático, de dois componentes. É um produto de alto teor de sólidos com boas propriedades de aplicação, podendo ser usado também fora do ambiente marítimo (Ficha de segurança Hardtop XP componentes A e B).

### 2.3.1 Preparação dos revestimentos comerciais

Os dois esquemas de pinturas utilizados consistem em bicamadas resultantes da aplicação de um primário e um acabamento (**P+TC**), o primeiro com função de revestimento anti-corrosão (aplicado no substrato) e o segundo, com função de revestimento de barreira protetora adicional (em contato com o meio aquático).

As bicamadas, aqui designadas por **B1** e **B2** (Tabela 1), foram preparadas seguindo as indicações descritas nas fichas técnicas. **P1** foi preparado numa proporção de 3,7 g para 1,27 g (componente principal/agente de cura) enquanto o acabamento **TC1** foi preparado numa proporção 4 g para 1 g. No caso do esquema de pintura, **P2** foi obtido por mistura dos dois componentes nas proporções de 3 g para 1 g, e o acabamento **TC2** foi obtido por mistura dos componentes numa proporção de 10 g para 1 g.

Após a adição das tintas nas proporções desejadas, fez-se uma mistura homogênea com um tempo aproximado de 2 minutos, em copos plásticos e de vidros de 50 mL e 100 mL. As misturas resultantes foram depois aplicadas em substratos de vidro, antecedido de um processo de preparação da superfície com um spray hidrofóbico (FORMULA 10), cerca de 20 a 30 minutos antes da aplicação dos revestimentos, cuja finalidade é a de facilitar a remoção/destacamento dos filmes aplicados nos substratos de vidro.

Os primários (**P1** e **P2**) foram aplicados pela técnica de *bar coating*, com uma espessura de 400 µm recorrendo a um aplicador em aço inoxidável, desenvolvido na Smallmatek (SMT).

Utilizou-se substratos de vidro para aplicação dos filmes, com as seguintes dimensões: 6cm de largura e 50cm de comprimento (figura 7). Após 24h de cura ao ar livre do revestimento primário, e evaporação do solvente, a bicamada foi obtida após aplicação do acabamento (TC) através de um filme com espessura de 400  $\mu\text{m}$ , e a sua cura decorreu durante por 24h.

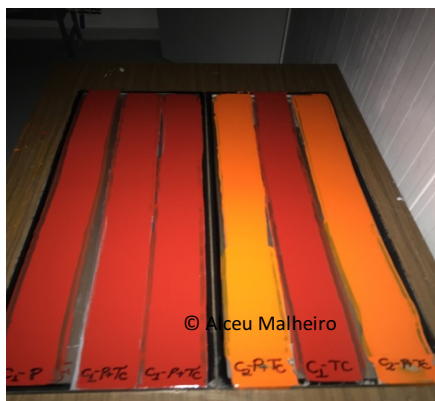


Figura 7 – Substratos de vidro revestidos.

Os filmes foram removidos dos substratos, de modo a serem processados para as etapas seguintes. Os filmes dos revestimentos obtidos, foram ainda sujeitos à temperatura de 50°C numa estufa durante 24h.

### 2.3.2 Processamento dos revestimentos obtidos

A moagem constituiu numa das etapas mais importantes e morosas (aprox. 40 dias) de todo o processo, sendo que o objetivo era fragmentar e reduzir a partículas consideravelmente pequenas os filmes obtidos inicialmente, com o objetivo de mimetizar o processo de remoção de tintas dos cascos de navios.

Vários métodos foram testados começando com a fragmentação dos revestimentos em pequenos recipientes de sacos plásticos apropriados, utilização de misturadoras de cozinha, de modo a reduzir o esforço manual na moagem, uma vez que por se tratar de filmes de materiais poliméricos com alguma capacidade de deformação havia dificuldades na moagem manual recorrendo ao almofariz. Outra forma de tentar tornar os filmes mais quebradiços envolveu o recurso à imersão dos fragmentos mais maleáveis em azoto líquido. Esta técnica foi bem-sucedida na moagem do revestimento TC2. A técnica tradicional de moagem em almofariz com o auxílio de um pilão permitiu moer outros filmes e obter o tamanho desejado do grão (<500  $\mu\text{m}$ ). O tamanho médio das partículas foi determinado através de agitação mecânica numa torre de crivos de 4 mm, 2 mm, 1 mm, 500  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$ ,



32  $\mu\text{m}$ , e inferior a 32  $\mu\text{m}$ , durante 10 minutos. O conteúdo de cada crivo foi retirado cuidadosamente, pesado e expresso em percentagem do conteúdo total de partículas obtidas. A figura 8A ilustra a aplicação do método do azoto líquido e a figura 8B ilustra o resultado da moagem com recurso a moagem elétrica, seguida da moagem manual com almofariz e pilão.

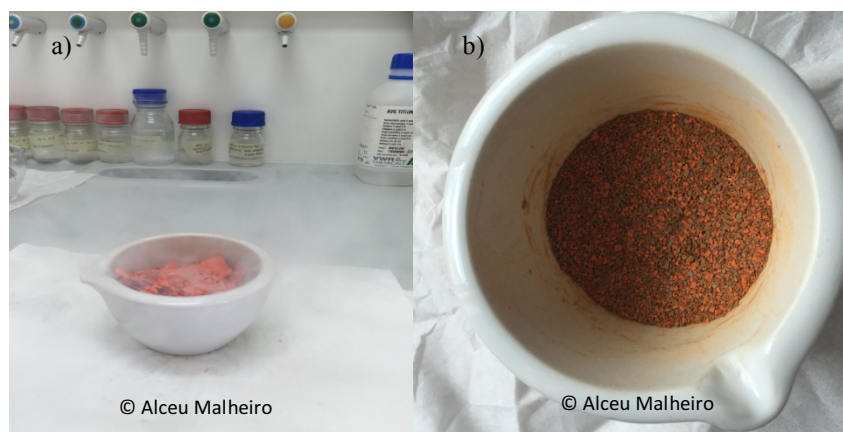


Figura 8 – moagem do revestimento TC2 com auxílio de azoto líquido (A) e moagem do revestimento B2 sem azoto líquido (B).

## 2.4 Recolha e processamento de amostras da Navalria

Recolheu-se aproximadamente cerca de 2 kg de resíduos de tintas na doca seca da Navalria, após o processo de manutenção da embarcação Joana Princesa, em Maio de 2016. Os resíduos heterogéneos (diversas camadas de tintas com assinaláveis quantidades de organismos incrustantes) foram recolhidos aleatoriamente ao longo da área de manutenção. No laboratório, os resíduos foram secos numa estufa à temperatura de 50°C, durante 7 dias, para evaporar a água e facilitar o processo de fragmentação e moagem.

## 2.5 Técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho

As partículas finas dos revestimentos preparados a nível laboratorial e dos resíduos recolhidos na doca seca da Navalria foram caracterizados através de técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrónica de varrimento (MEV), e difração de raio X (DRX). A técnica de FTIR foi realizada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. As técnicas de MEV e DRX foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC).

### 2.5.1 Espectroscopia de Infravermelhos

A espectroscopia de infravermelhos (FTIR) mede a absorção de radiação na região dos infravermelhos pelo material, que depende dos modos e energias de vibração das ligações, permitindo assim inferir sobre a composição química das amostras. Neste trabalho os espectros de infravermelhos foram adquiridos em modo de refletância (ATR-FTIR) usando um espectrómetro Bruker IFS55 equipado com uma única célula ATR dourada porta horizontal. A resolução foi de  $8\text{ cm}^{-1}$  após 256 varrimentos (figura 9).

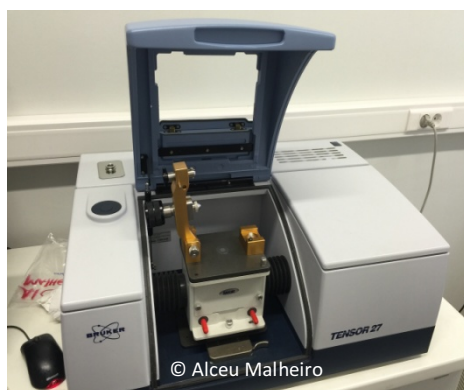


Figura 9 – Equipamento de FTIR do departamento de Química da Universidade de Aveiro, utilizado na caracterização das amostras.

### 2.5.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento

O Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) é utilizado em várias áreas do conhecimento por ser um equipamento versátil. Este equipamento fornece uma visualização das partículas permitindo a obtenção de informação morfológica, estrutural e composicional de diversas amostras, dependendo do tipo de detetores acoplados. A imagem eletrónica de varrimento é formada pela incidência de um feixe de eletrões no material, numa câmara de vácuo fechada. Quando o feixe de alta energia incide na superfície da amostra, ocorre interação com o material e parte do feixe é emitido por eletrões secundários ou retroespalhados, e coletado pelo detetor que converte este sinal em imagem (Meneses et al., 2007). O MEV é capaz de obter imagens bidimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. A sua principal aplicação consiste na obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 a 10000 vezes (Lopes et al., 2000, 2015). Este equipamento permite ainda a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica ou micrométrica. No presente trabalho utilizou-se o MEV da marca Hitachi, modelo S-4100, com um feixe de eletrões com energia de 25 kV (figura 10A e 10B).

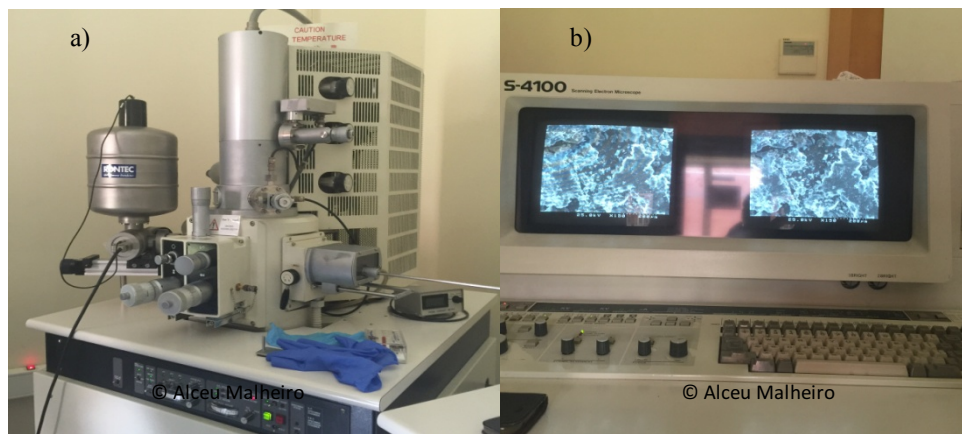


Figura 10 - Equipamento de MEV (A) e sistema computacional associado ao MEV para visualização em tempo real das amostras ampliadas (B).

A preparação de cada amostra consistiu na colocação do material num porta-amostras devidamente identificado, seguido da deposição de um filme de carbono em câmara de vácuo para tornar a amostra condutora (equipamento Emitech k950) (figuras 11A e 11B).

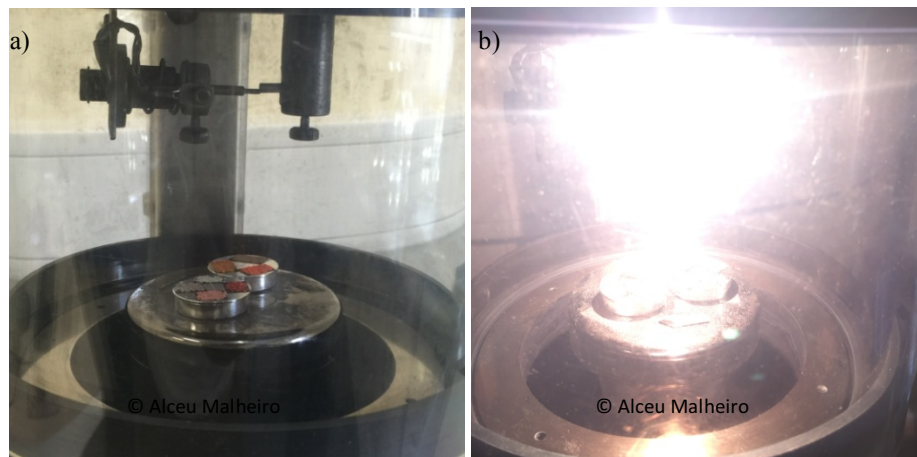


Figura 11– Amostras na câmara de vácuo (A) e deposição de carbono sobre amostra (B).

### 2.5.3 Lupa Binocular

As figuras 12 e 13 ilustram os revestimentos observados numa escala de 500  $\mu\text{m}$  capturados na lupa binocular Nikon SMZ18 do SECOP/CICECO, sendo visível os diferentes tamanhos de grão das amostras obtidas laboratorialmente assim como o resíduo da Navalria. Neste equipamento é possível ver as imagens com a sua cor real, diferente do MEV.



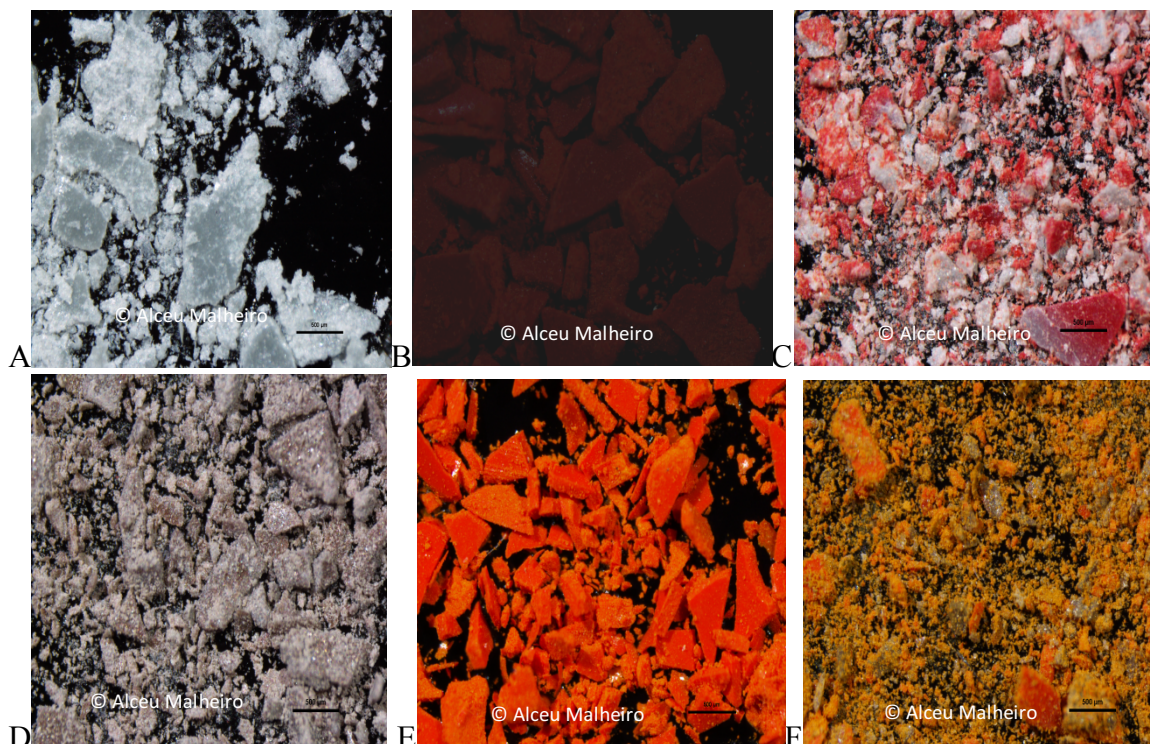


Figura 12 – Fotografias dos resíduos P1 (A), TC1 (B), B1 (C), P2 (D), TC2 (E) e B2 (F).

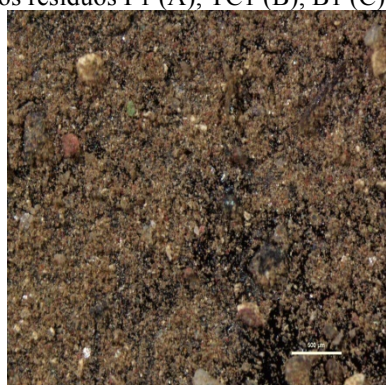


Figura 13 – Fotografia do resíduo recolhido na Navalria.

#### 2.5.4 Difração de Raio X

A técnica de difração de raios X (DRX) baseia-se na utilização de radiação eletromagnética com um comprimento de onda de cerca de  $1\text{\AA}$ . Pode ser utilizada para determinar a estrutura cristalina, ou seja, como os átomos se organizam no estado cristalino, a distância interatômica, ângulos interatômicos, entre outros parâmetros. Esta técnica permite também determinar o tamanho e a forma da célula unitária de cada fase cristalina presente na amostra. A presença de fases cristalinas nos diferentes revestimentos foi investigada a partir da análise dos difratogramas dos diferentes pós, recorrendo à informação composicional das amostras obtidas por microanálise por raios X (acoplada ao MEV anteriormente descrito) e à biblioteca de dados PDF4, usando o software HighScore da PANanalytical (figura 14)



Figura 14 – Equipamento de DRX (DEMaC–UA).

## 2.6 Ecotoxicologia

Nas instalações laboratoriais do grupo de I&D ApplEE, do Departamento de Biologia, foram realizados os testes de toxicidade dos resíduos dos revestimentos laboratoriais e do campo. Os testes de exposição foram realizados com anfípodes estuarinos (crustáceos) da espécie *Corophium multisetosum* e com poliquetas estuarinos/marinhos (anelídeos) da espécie *Hediste diversicolor*. Os anfípodes e os poliquetas possuem elevada relevância ecológica nos ambientes estuarinos, pois são uma fonte de alimentos para peixes, aves e outros crustáceos maiores. São frequentemente usados como modelos em ecotoxicologia sedimentar (Santos et al., 2009).



Figura 15 – Recolha dos anfípodes (A) e recolha dos poliquetas (B).

### 2.6.1 Recolha e aclimação dos organismos

Os anfípodes da espécie *Corophium multisetosum* foram recolhidos em baixa-mar a montante do Canal de Mira da Ria de Aveiro, na Gafanha do Areão (40°31'14.5"N, 8°46'33.4"W), com recurso a crivo de 1 mm (figura 15A). Os poliquetas da espécie *Hediste diversicolor* foram recolhidos manualmente em baixa-mar a jusante do Canal de Mira da Ria de Aveiro, na Barra (40°38'25.2"N 8°44'15.6"W) (figura 15B). Os animais foram devidamente acondicionados e transportados até ao laboratório; após separação dos animais

dos demais detritos, algas ou sedimentos (figura 16A), os organismos foram aclimatados no Departamento de Biologia com água artificial marinha (figura 16B e 16C) durante 72h. Monitorizaram-se diariamente os parâmetros físico-químicos, nomeadamente salinidade ( $S=10\pm1$  nos anfípodes;  $S=35\pm1$  nos poliquetas), pH ( $7,5\pm0,05$ ), oxigénio dissolvido (superior ou igual a 90%), temperatura ( $19\pm1^{\circ}\text{C}$ ) e fotoperíodo (16h dia: 8h noite).



Figura 16 – Triagem (A), aclimação dos poliquetas (B), e aclimação de crustáceos (C).

### 2.6.2 Determinação do tamanho das partículas do sedimento

Uma amostra de sedimento foi recolhida aquando da recolha dos organismos utilizados nos testes de toxicidade para determinar a granulometria do sedimento (e confirmar a semelhança entre o tamanho dos resíduos e dos grãos de sedimento). No laboratório do DBio, acondicionaram-se os sedimentos em sacos plásticos e congelaram-se para assegurar a eliminação de organismos (e eventual interferência nos bioensaio). Passadas 24h, as amostras foram descongeladas e secas numa estufa a  $80^{\circ}\text{C}$  durante 24h. O sedimento seco foi separado através de agitação mecânica numa torre de crivos de (4 mm, 2 mm, 1 mm, 500  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$ , 32  $\mu\text{m}$ , e inferior a 32  $\mu\text{m}$ ,) durante 10 minutos. Posteriormente, pesou-se o sedimento retirado em cada crivo.

### 2.6.3 Teste de exposição dos anfípodes

Após o período de aclimação, procedeu-se ao teste de exposição dos anfípodes (figura 17A) aos resíduos das tintas, de acordo com a norma da USEPA (1994) com as devidas adaptações (ex.: utilização de uma espécie local). O teste envolveu um gradiente de concentrações de exposição, nomeadamente 0% (controlo), 0,01%, 0,1%, 1%, 10%, e 100%, de resíduos de tintas. Por limitações do número de animais recolhidos e de espaço para executar o teste, houve necessidade de adaptar o desenho experimental. Assim, o número de indivíduos utilizados nas concentrações mais baixas (0 a 1%) foi de 60 (distribuídos por 3



réplicas em frascos de 1 L com 125 g de sedimento e arejamento), ao passo que nas duas concentrações mais elevadas (10 e 100%) foram expostos cerca de 15 animais (distribuídos por 5 réplicas em frascos de 200 mL com 25 g de sedimento e arejamento). Durante 10 dias do período de exposição dos animais, monitorizaram-se os parâmetros físico-químicos, nomeadamente salinidade, pH, oxigénio dissolvido, e o fotoperíodo (resultados compilados na tabela A2 dos Anexos).

#### 2.6.4 Teste de exposição dos poliquetas

Após o período de aclimação, procedeu-se ao teste de exposição dos poliquetas (figura 17B) aos resíduos das tintas, de acordo com a norma da USEPA (1994) com as necessárias adaptações (p.ex. utilização de uma espécie local). O teste envolveu um gradiente de concentrações de exposição: 0% (controlo), 0,01%, 0,1% e 1% de resíduos de tintas. O intervalo de concentrações foi mais limitado, sobretudo devido à limitação da quantidade disponível de resíduos de revestimentos. O desenho experimental envolveu 5 réplicas por concentração (um indivíduo por frasco de 200 ml com 25 g de sedimento seco). Durante 10 dias do período de exposição dos animais, monitorizaram-se os parâmetros físico-químicos, nomeadamente salinidade, pH, oxigénio dissolvido, e o fotoperíodo (resultados compilados na tabela A3 dos Anexos).



Figura 17 – Teste de exposição com anfípodes (A) e teste de exposição com poliquetas (B).

#### 2.6.5 Análise estatística

As diferenças significativas em termos de letalidade entre o controlo e os diferentes tratamentos de cada tipo de resíduo foram analisados estatisticamente através de análise de variância (ANOVA); de uma via sempre que se detetaram diferenças significativas ( $p < 0.05$ ) realizou-se o teste Dunnett para as comparações múltiplas entre o controlo e cada tratamento.

Os pressupostos de normalidade e homocedasticidade foram observados através dos testes de Shapiro-Wilk e Levene, respetivamente ( $p < 0.05$ ). Utilizou-se o software SigmaPlot v11 para realizar estes testes. A concentração média letal ( $CL_{50}$ ) foi determinada através de modelos de regressão não linear, em que se verificou caso a caso qual o tipo de curva sigmoidal que permitiu o melhor ajuste aos dados em causa (critérios considerados: valor de  $p$  do teste  $\chi^2$ ; soma dos quadrados; coeficiente de correlação  $R^2$ ). Utilizou-se o software GraphPad v.6 para realizar esta análise (Anderson, 2003).



## Resultados

### 3.1 Caracterização das amostras comerciais

#### 3.1.1 FTIR

A figura 18 apresenta os espectros de FTIR obtidos para os pós processados a partir da tinta comercial 1, nomeadamente do primário P1, acabamento TC1 e a combinação destes dois, B1.

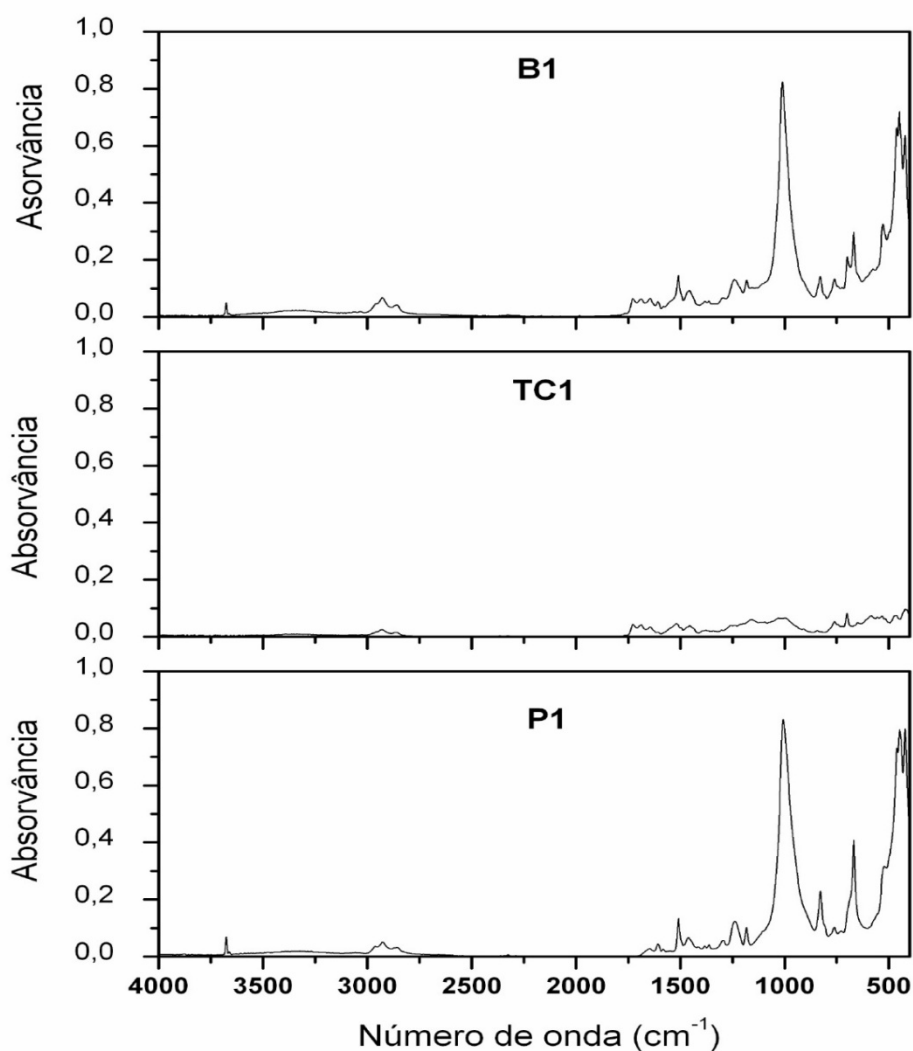


Figura 18 – Espectros de FTIR dos pós obtidos a partir de P1, TC1 e B1.

No espectro correspondente a P1 é possível observar uma banda larga entre os 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento dos grupos O-H. A banda associada com o estiramento C-H do grupo epóxido não é detetada à volta de 3050  $\text{cm}^{-1}$ , o que é uma indicação de que o

processo de reticulação (resultante da reação com o endurecedor amina) foi completo. As bandas situadas entre  $2965\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento C-H dos grupos  $\text{-CH}_2$  e  $\text{-CH}_3$  alifáticos. As bandas presentes a  $1610\text{ cm}^{-1}$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos de estiramento C=C e C-C dos anéis aromáticos, respetivamente. A banda presente a  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C-O enquanto que a banda intensa a cerca de  $1000\text{ cm}^{-1}$  poderá estar associada à presença de sílica cristalina. Na realidade, a presença de bandas intensas entre  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  é geralmente associada a argilas minerais como o caolino. Várias bandas associadas com deformação angular N-H e C-O-H podem também ser detetadas na região  $950\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (Stuart, B., 2004). As bandas presentes abaixo dos  $750\text{ cm}^{-1}$  podem estar associadas deformação angular C-H e N-H, juntamente com estiramento de M-O devido a presença de óxidos metálicos no revestimento e/ou minerais presentes (para mais informação ver a caracterização do DRX).

No que diz respeito ao TC1, é possível observar uma banda larga situada a  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento N-H. Entre  $2930\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$  as bandas detetadas são atribuídas ao estiramento C-H de  $\text{CH}_2$ . As bandas situadas abaixo de  $1726\text{ cm}^{-1}$  e à volta de  $1685$  e  $1645\text{ cm}^{-1}$  estão associadas com o estiramento do grupo carbonilo do grupo uretano. Analisando mais em detalhe o espectro de FTIR deste revestimento na figura 19 é possível detetar-se à volta dos  $2355$  e  $2325\text{ cm}^{-1}$  um sinal de baixa intensidade associado com a ligação NCO dos isocianatos. Tal resultado indica que a grande parte deste reagente terá reagido dando origem à ligação uretano. Tal como indicado acima para o primário epóxi, é de esperar que várias bandas detetadas a números de onda abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  possam estar associadas a minerais introduzidos para funcionarem como cargas ou mesmo pigmentos para conferirem propriedades óticas. O espectro combinado da bicamada evidencia uma combinação de picos associados com os modos de vibração descritos para cada um dos revestimentos individuais.

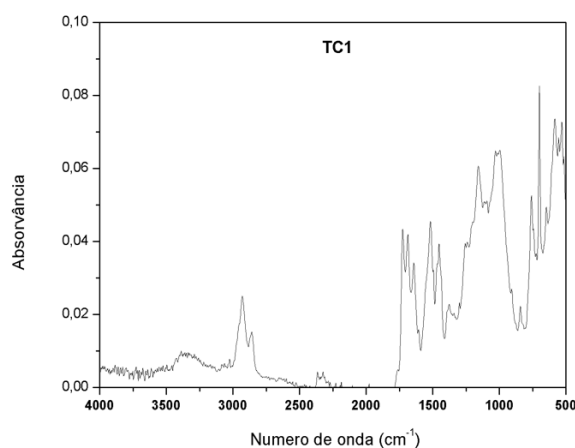


Figura 19 –Espectro de FTIR de TC1 (diferente escala de absorvência comparativamente com a Figura 18).

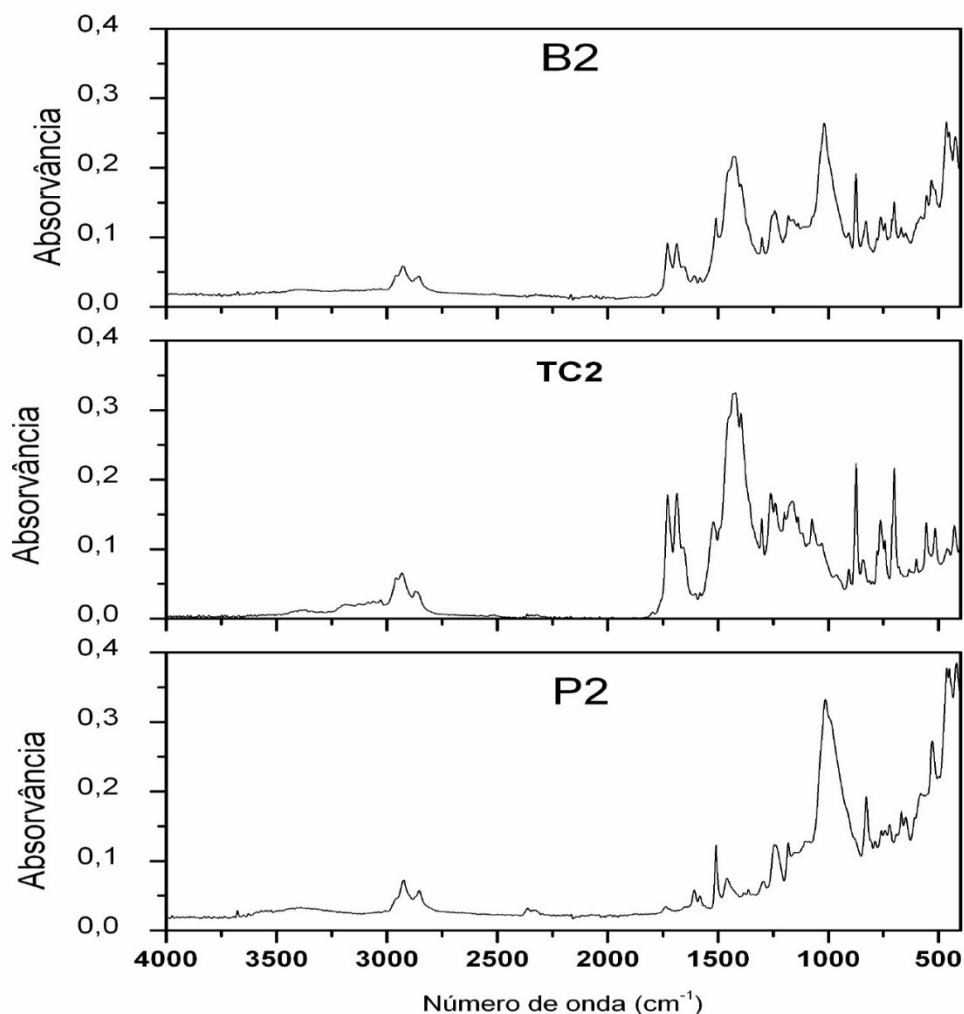


Figura 20 – Espectros de FTIR dos pós obtidos a partir de P2, TC2 e B2.

Na figura 20 apresenta-se os espectros de FTIR dos pós obtidos a partir do primário P2, acabamento TC2 e bicamada B2. De acordo com a ficha técnica disponibilizada, qualitativamente, as principais bandas identificadas para P1, TC1 e B1 estão também presentes neste sistema, nomeadamente os modos de vibrações associados com o estiramento O-H (P2) e N-H (TC2) a  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C-H associados com os grupos  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$  (P2, TC2) entre  $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ , estiramento do grupo carbonilo na região entre  $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  (TC2), estiramento C=C e C-C (aromáticos) entre  $1515\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$  (P2). Bandas intensas à volta e abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  podem estar associadas com a presença de minerais, nomeadamente argilas e pigmentos para melhorar as propriedades óticas. Adicionalmente, é de notar ainda bandas fracas possivelmente associadas com estiramento  $=\text{C-H}$  e C=C entre os  $3250\text{ e }3000\text{ cm}^{-1}$  e  $2250\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  no TC2, o que pode ser associado à presença de ligações insaturadas (Stuart, B., 2004).

### 3.1.2 MEV, EDS e granulometria dos resíduos

Na figura 21 apresentam-se imagens de MEV e mapas de EDS para os pós obtidos a partir de P1, TC1 e B1. Nas imagens de MEV é possível verificar que as partículas obtidas a partir do processamento de P1 são irregulares, apresentando preferencialmente tamanhos que se situam entre os 100 e os 500  $\mu\text{m}$  (figura 21A), enquanto que as partículas do TC1 são também irregulares, mas significativamente maiores, ultrapassando em alguns casos os 700  $\mu\text{m}$  (Figura 21C). O processamento da bicamada deu origem a partículas irregulares e de aspeto algo poroso com dimensões geralmente superiores a 500  $\mu\text{m}$  (figura 21E).

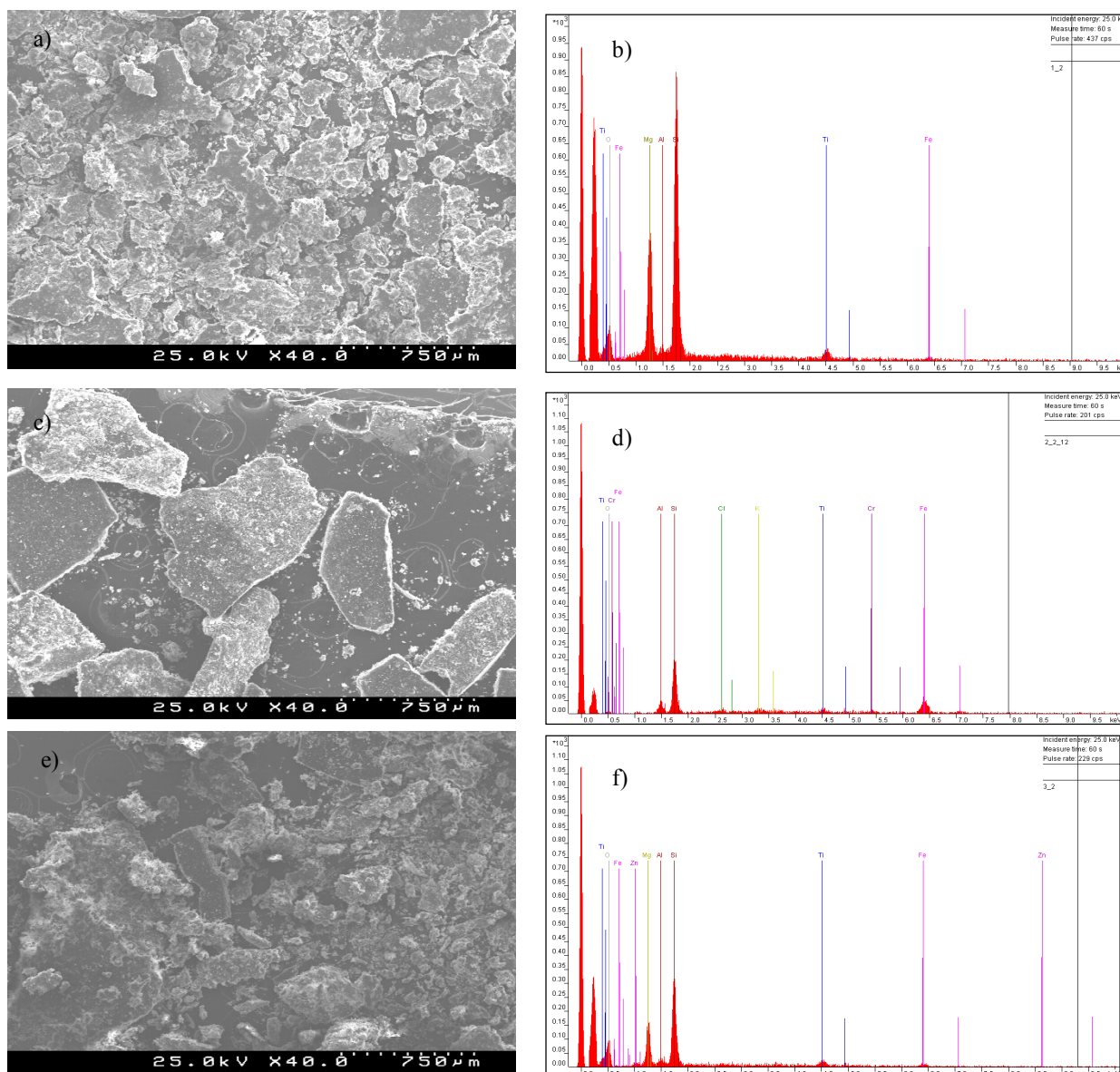


Figura 21– Imagens de MEV e respetivos mapas de EDS obtidos para os pós de (A, B) P1, (C, D) TC1 e (E, F) B1.

Estes resultados foram corroborados pela determinação da granulometria dos resíduos, na qual se constata que 49% das partículas dos resíduos P1 tem dimensões entre 250 e 499  $\mu\text{m}$  e a maioria das partículas dos resíduos dos restantes sistemas apresentam dimensões entre 500 e 999  $\mu\text{m}$  (TC1: 51% e B1: 59%) (Tabela 2).

Analisando os mapas de EDS presentes na Figura 21 é possível detetar a presença dos elementos Si, Mg Ti, Al e Fe no sistema P1. Estes resultados são consistentes com a presença de cargas minerais (ex.: aluminossilicatos), tal como proposto na secção de FTIR anteriormente apresentada. Óxidos de titânio e de ferro estarão também presentes, mas em menores quantidades. A função dos aluminossilicatos será funcionarem como cargas minerais, enquanto que o óxido de ferro é usado como pigmento colorífero e o óxido de titânio como pigmento para aumentar a opacidade do revestimento. No caso do TC1, cargas minerais são ainda detetadas, mas a quantidade de elemento Fe é superior relativamente ao P1. Este resultado pode estar relacionado com o facto de os revestimentos usados como acabamento geralmente apresentarem propriedades estéticas mais relevantes por ser o revestimento mais externo. A análise dos pós obtidos para a bicamada é consistente com os dados de cada revestimento individual.

Tabela 2 – Granulometria das amostras dos resíduos das tintas comerciais processadas laboratorialmente (P1: Primário Hempel; P2: Primário Jotun; TC1: Acabamento Hempel; TC2: Acabamento da Jotun; B1: Bicamada Hempel; B2: Bicamada Jotun) e recolhidos na Navalria (NR). Valores apresentados em %.

Tintas	Principais classes granulométricas das amostras de resíduos (%)					
	>1000 $\mu\text{m}$	999-500 $\mu\text{m}$	499-250 $\mu\text{m}$	249-125 $\mu\text{m}$	124-63 $\mu\text{m}$	<63 $\mu\text{m}$
<b>P1</b>	0,00	33,90	49,10	10,00	5,20	0,87
<b>P2</b>	0,08	44,73	43,46	8,79	2,63	0,29
<b>TC1</b>	0,33	50,56	39,47	6,78	2,38	0,45
<b>TC2</b>	0,06	42,19	47,42	7,32	2,54	0,44
<b>B1</b>	0,08	59,00	28,26	7,8,0	4,36	0,47
<b>B2</b>	0,02	46,36	29,94	11,77	8,22	3,71
<b>NR</b>	0,48	23,00	32,43	29,35	13,5	1,11

Na figura 22 apresenta-se imagens de MEV e mapas de EDS para os pós obtidos a partir de P2, TC2 e B2, respetivamente. Nas imagens de MEV é possível verificar que as partículas P2 são irregulares apresentando frequentemente tamanhos que ultrapassam 500  $\mu\text{m}$  (figura 22A), ao passo que o tamanho das partículas TC2 é inferior a P2 (Figura 22C). O processamento da bicamada (B2) originou partículas irregulares e bastante heterogéneas. A análise granulométrica dos resíduos, demonstrou que a esmagadora maioria das partículas dos resíduos P2 e TC2 tem dimensões entre 250 e 999  $\mu\text{m}$  (não havendo uma classe claramente dominante) e a maioria das partículas dos resíduos da bicamada (B2) apresentam

dimensões entre 500 e 999  $\mu\text{m}$  (46%) embora se verifique uma forte heterogeneidade granulométrica nestes resíduos (Tabela 2).

Os mapas de EDS mostram resultados algo diferentes relativamente ao sistema anterior (figura 21). É possível detetar a presença dos elementos Si, Mg, Al e Fe no P2, tal como no sistema P1, resultados que são consistentes com a presença de cargas minerais (ex.: aluminossilicatos) e óxidos de ferro. No entanto o sinal de Ti não foi neste caso detetado, surgindo também um sinal associado com sódio (Na). Este sinal pode estar relacionado com alguma percentagem das cargas serem argilas com catiões permutáveis, neste caso o catião sódio.

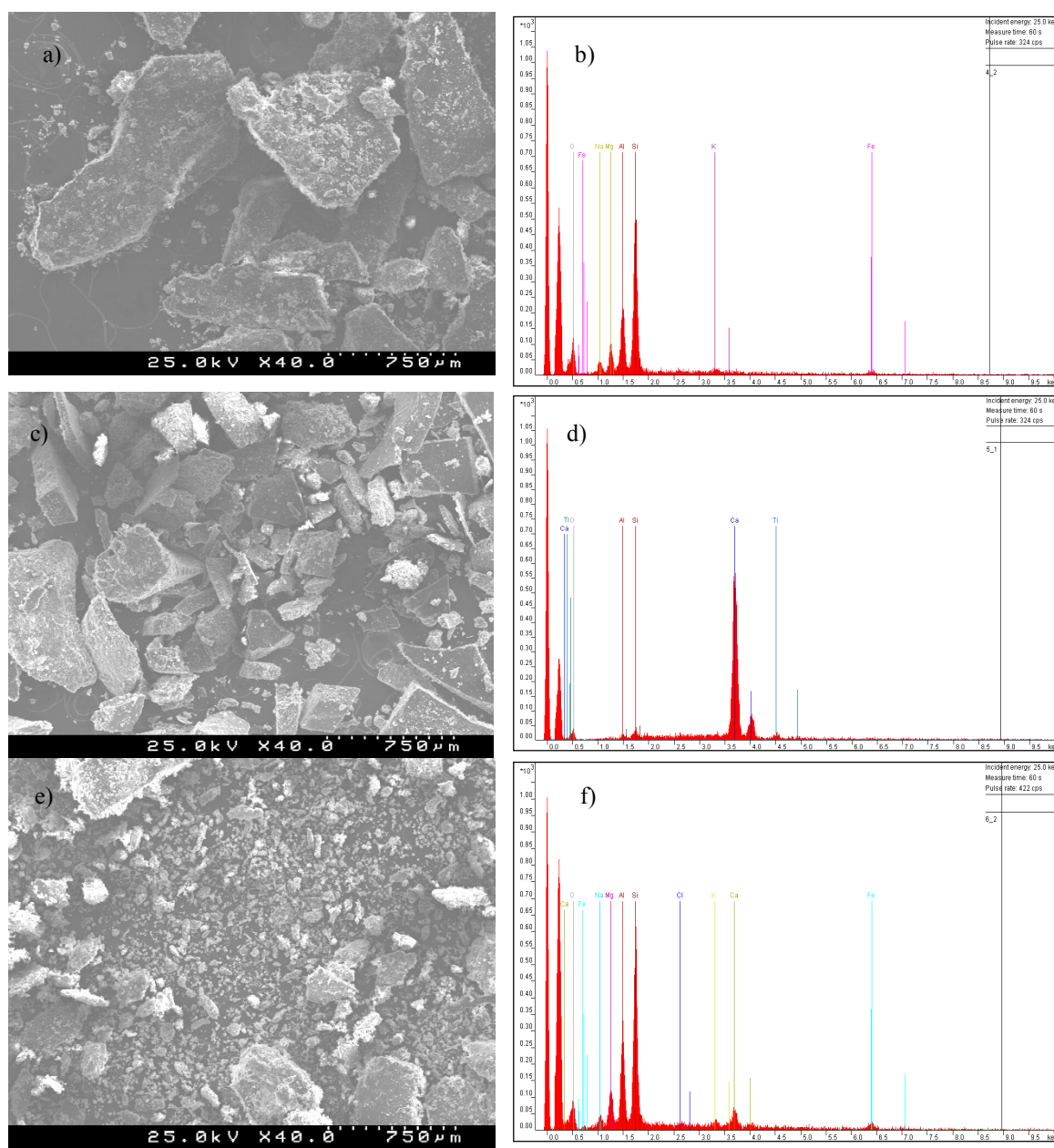


Figura 22 – Imagens de MEV e respetivos mapas de EDS obtidos para os pós de (A, B) P2, (C, D) TC2 e (E, F) B2.

No caso do TC2, não se detetou o sinal de Fe. Detetou-se o sinal de Ti, consistente com a presença do óxido de titânio, para além do sinal de Si e Al associado com os aluminossilicatos, e também a presença de cálcio o que pode indicar a utilização de um mineral diferente como carga neste sistema, porventura o carbonato de cálcio. Mais uma vez, a análise dos pós obtidos para a bicamada são consistentes com os dados de cada revestimento individual. Dos resultados obtidos por EDS é possível concluir que todos os revestimentos comerciais não apresentam na sua composição metais com toxicidade elevada (e.g. Pb, Sb), o que seria de esperar já que são produtos comerciais de empresas bem conhecidas que devem cumprir com as normas ambientais exigidas pelas autoridades competentes.

A diferença observada no tamanho de partículas nas figuras 21 e 22, deve-se às diferenças no processamento dos filmes em pó. Em particular, verificou-se que diferentes filmes apresentavam diferentes propriedades mecânicas e em alguns casos não foi possível moer manualmente num almofariz os referidos sistemas pois estes apenas se deformavam, não se desintegrando facilmente em pedaços mais pequenos. Assim, em alguns casos teve de se recorrer a moagem elétrica e ao uso de azoto líquido para se obter fragmentos mais pequenos.

### 3.1.3 DRX

Nesta secção apresentam-se resultados obtidos das medições por difração de raios-X aos pós processados. Na tentativa de se identificar fases cristalinas associadas à presença de cargas, pigmentos ou outros tipos de aditivos, recorreu-se aos dados de EDS anteriormente apresentados para se inferir sobre a composição química das referidas fases. Na figura 23 apresentam-se os difratogramas obtidos para os pós de P1, TC1, B1, P2, TC2 e B2. No caso de P1, o mapa de EDS permitiu detetar a presença de Si, Al, Mg, Ti, bem como Fe. Selecionando estes elementos e comparando com a biblioteca de dados de DRX disponíveis, é possível associar as reflexões observadas à presença de caulino ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), talco ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). No caso de TC1, os principais elementos detetados por EDS são Fe, Si e Al. As principais reflexões são consistentes com a presença de óxido de alumínio e titânio ( $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ ), dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de ferro (este último em maior quantidade relativa). O espectro de DRX de B1 apresenta uma combinação de reflexões associadas a fases cristalinas presentes em P1 e TC1, como seria de esperar.

Na figura 23, apresenta-se também os espectros de DRX para o segundo sistema estudado (P2, TC2 e B2). No caso do P2, o mapa de EDS revelou a presença de Si, Al, Mg, Na, Fe e K. Esta composição química é consistente com a presença das seguintes fases: albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), moscovite ( $\text{NaK}_3(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_8)$ ), talco, caulino e hidróxido silicato de ferro. No caso de TC2 os sinais detetados no EDS indicam a presença de Ca, Si, Al e Ti. Estes sinais são consistentes com a presença de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e silicato de cálcio e alumínio ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ).

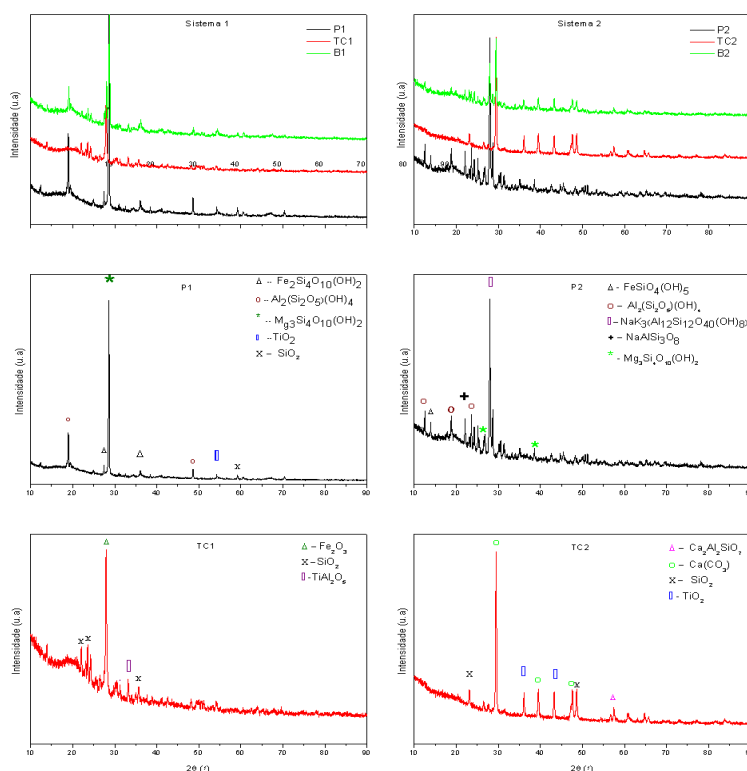


Figura 23 – Difratomogramas dos pós processados (esquerda: P1, TC1 e B1; direita: P2, TC2 e B2) com identificação das principais fases cristalinas.

Na tabela 3 apresenta-se uma estimativa da composição relativa das fases identificadas anteriormente. No revestimento P1 a fase mais importante é o talco, enquanto que no TC1 o óxido de ferro predomina. No caso do revestimento P2 a moscovite é a fase cristalina presente em maior quantidade enquanto que no TC2 a calcite é a fase que se encontra em maior quantidade. Em suma, as tintas usadas neste trabalho são constituídas por matrizes poliméricas (epóxicas, poliuretano) às quais são adicionados outros componentes na sua formulação. Os espectros de FTIR obtidos são consistentes com a presença de picos atribuídos a grupos funcionais existentes nos componentes iniciais das formulações e/ou que se formam como resultado da reticulação. Por EDS e DRX é possível inferir a presença de compostos



inorgânicos cristalinos utilizados como cargas (e.g. aluminossilicatos) e pigmentos que conferem propriedades óticas (óxido de ferro, dióxido de titânio).

Tabela 3 – Estimativa da composição relativa das fases cristalinas das tintas comerciais processadas laboratorialmente (P1: Primário Hempel, P2: Primário Jotun, TC1: Acabamento Hempel, TC2: Acabamento da Jotun), determinadas por DRX.

Camada/revestimento	Fase	Código de Referência	% (massa)
P1	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	04-016-1456	45,5
	$\text{FeSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	01-082-8074	35,4
	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	01-074-1784	10,1
	$\text{TiO}_2$	04-006-9228	5,0
	$\text{SiO}_2$	01-075-3909	4,0
TC1	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	04-006-8177	53,0
		04-011-7764	
	$\text{SiO}_2$	01-073-3463	37,0
	$\text{TiAl}_2\text{O}_5$	04-011-9497	10,0
P2	$\text{NaK}_3(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_8)$	01-082-2718	43,0
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	01-075-1142	36,0
	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	04-016-1456	15,0
	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	01-074-1784	3,0
	$\text{FeSiO}_4(\text{OH})_5$	04-011-5976	3,0
TC2	$\text{CaCO}_3$	04-006-6528	87,0
	$\text{TiO}_2$	01-078-4190	6,0
	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	04-014-0868	4,0
	$\text{SiO}_2$	04-008-4821	3,0

### 3.2 Amostras recolhidas na Navalria

No caso de amostras dos resíduos recolhidos na Navalria não é possível estabelecer a composição dos mesmos sem informação adicional. Pode-se, no entanto, estabelecer algumas linhas gerais.

Na figura 24 apresenta-se o espectro de FTIR, SEM/EDS e DRX dos resíduos recolhidos. Qualitativamente é possível constatar a partir do espectro de FTIR que existirão resíduos orgânicos (figura 24A) uma vez que se detetam bandas na zona dos  $3300\text{ cm}^{-1}$  (estiramento -OH/-NH), bem como bandas associadas com cadeias contendo carbono (estiramento -CH de  $-\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ), várias bandas associadas com grupos funcionais éter ( $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonilo ( $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) e/ou a presença de compostos com anéis aromáticos ( $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ). Para além disso, bandas de elevada intensidade presentes a números de onda igual ou

inferiores a  $1100\text{ cm}^{-1}$  podem indicar a presença de vários compostos minerais tal como seria de esperar encontrar no solo. É de salientar que não é possível, recorrendo apenas à técnica de FTIR, distinguir se os sinais detetados resultam de matéria orgânica natural ou se é devido a vestígios de resíduos das tintas ou outros compostos orgânicos não naturais. Efetuou-se também uma análise morfológica e composicional recorrendo ao MEV com mapeamento de EDS (figura 24C, 24D). As partículas obtidas a partir do solo têm aspeto mais granuloso/poroso do que no caso dos revestimentos laboratoriais e são consideravelmente mais heterogêneas e finas face às amostras daqueles revestimentos, o que é confirmado pela análise granulométrica (Tabela 2). Mais relevantes do ponto de vista composicional são os dados obtidos por EDS. Segundo a figura 29D estão presentes vários sinais já anteriormente observados e que podem até estar relacionados com a composição “natural” do solo, nomeadamente os silicatos, carbonatos de cálcio e sais de cloro. Todos estes compostos poderiam justificar a presença dos sinais de Ca, Fe, Mg, Al, Si, Cl. Neste sentido, as reflexões detetadas por DRX (figura 24B) podem ser atribuídas à presença de cloreto silicato de cálcio, carbonato de cálcio, e dióxido de silício.

É, no entanto, de ressaltar a presença de Fe, Ti e de Cu. Os dois primeiros, apesar de poderem existir na sua forma natural na crosta terrestre, aparecem com valores relativamente elevados que podem estar relacionados com acumulação de restos de tintas. O sinal que é de destacar nesta análise e que suportará a acumulação de vestígios de tintas é o Cu. Óxido cuproso é usado em tintas anti-vegetativas como elemento ativo na redução da incrustação, sendo um composto aceite de acordo com a legislação vigente. No seguimento desta análise é possível atribuir alguns dos picos no DRX à presença de fases contendo Cu (provavelmente associado à presença de sulfureto de cobre,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). A tabela 4 apresenta a composição relativa das diferentes fases detetadas por DRX.

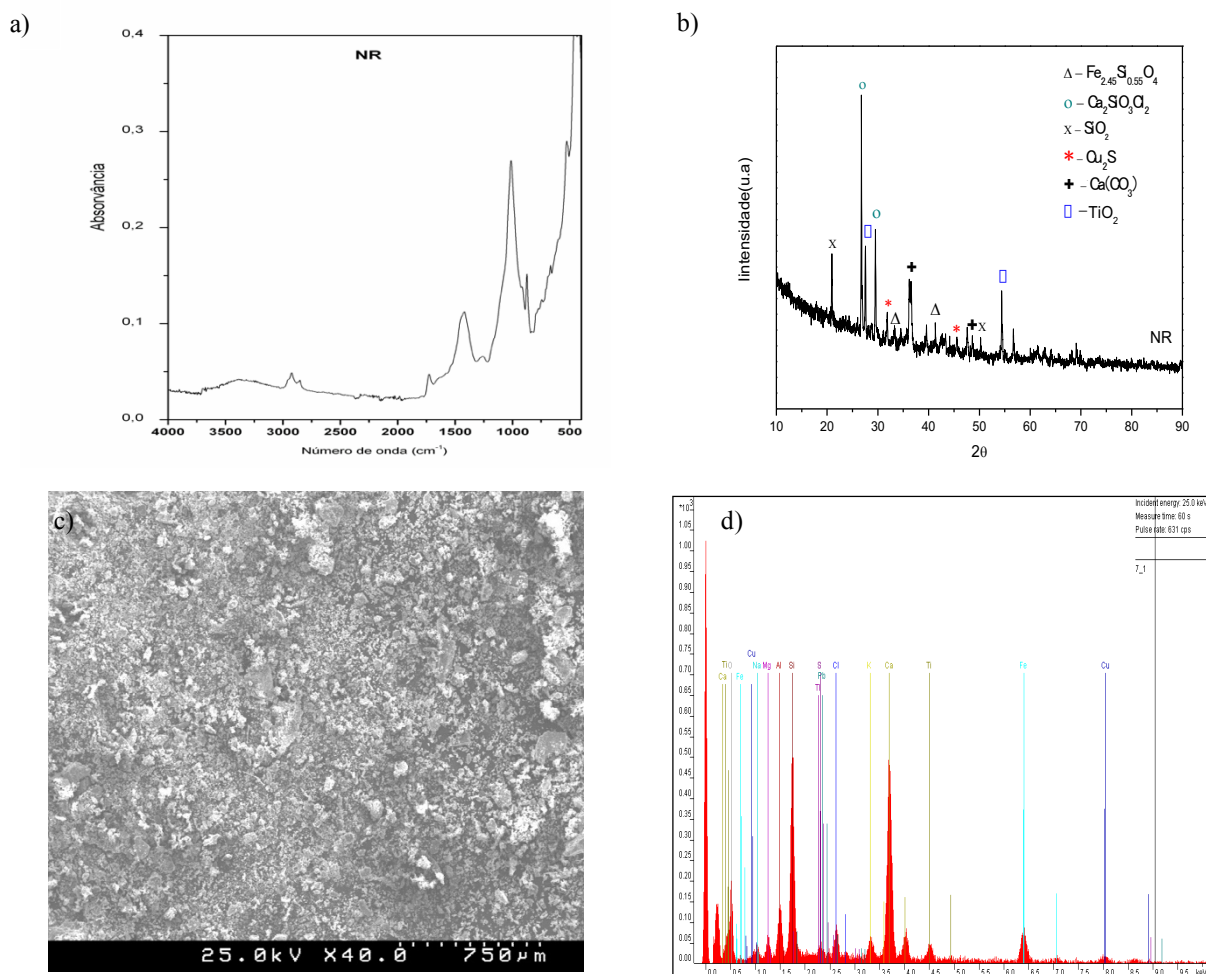


Figura 24 – A) espectro de FTIR, B) imagem de DRX, C) MEV do pó resultante do resíduo da Navalria e D) mapa de EDS.

Tabela 4 – Estimativa da composição relativa das fases cristalinas dos resíduos da Navalria determinadas por DRX.

Amostra	Fase	Código de Referência	% (massa)
Resíduos Navalria	$\text{Ca}_3\text{SiO}_3\text{Cl}_2$	00-042-1455	80,2
	$\text{SiO}_2$	04-006-1757	6,0
	$\text{CaCO}_3$	01-072-4582	5,0
	$\text{TiO}_2$	04-001-7847	4,8
	$\text{Fe}_{2.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_4$	04-012-1725	3,0
	$\text{Cu}_2\text{S}$	01-084-1770	1,0

### **3.3 Comparação em termos de caracterização dos resíduos das tintas preparadas laboratorialmente e dos resíduos recolhidos na Navalria**

Antes de se iniciar a apresentação dos resultados referentes aos testes de toxicidade há que destacar as principais semelhanças/diferenças detetadas na caracterização dos materiais:

- 1) Os revestimentos preparados em laboratório foram obtidos comercialmente e processados na forma de pós. Os revestimentos selecionados são recomendados para aplicações marítimas (proteção contra a corrosão).
- 2) O material recolhido junto à Navalria apresenta como principal diferença composicional em relação aos revestimentos testados em laboratório, sinais de Cu na sua composição. Tal resultado é consistente com a aplicação de tintas anti-vegetativas junto ao local onde as amostras do solo foram recolhidas.
- 3) Após o processamento/moagem das tintas obteve-se pós com tamanho de partícula variável, inferior a 1 mm, ainda assim superior ao tamanho das partículas recolhidas na Navalria.

Mais relevante do ponto de vista composicional são os dados obtidos por EDS. Segundo a figura 24d estão presentes vários sinais já anteriormente observados e que podem até estar relacionados com a composição “natural” do solo, nomeadamente os aluminossilicatos, carbonatos de cálcio, sais de cloro. Todos estes compostos poderiam justificar a presença dos sinais de Ca, Fe, Mg, Al, Si, Cl. É, no entanto, de ressaltar a presença de Fe, Ti e de Cu. Os dois primeiros, apesar de poderem existir na sua forma natural na crosta terrestre, aparecem com valores relativamente elevados que podem estar relacionados com acumulação de restos de tintas. O sinal que importa destacar nesta análise, e que suportará a acumulação de vestígios de tintas, é o Cu. Óxido cuproso é usado em tintas anti-vegetativas como elemento ativo na redução da incrustação, sendo um composto aceite de acordo com legislação vigente.

### 3.4 Ecotoxicidade: testes de exposição aguda

#### 3.4.1 Anfípode *Corophium multisetosum*

Nesta secção apresentam-se os resultados da mortalidade dos anfípodas *Corophium multisetosum* expostos aos resíduos de tintas obtidas em laboratório e recolhidas na doca seca da Navalria. Os resultados apresentam-se sob a forma de média da mortalidade  $\pm$  erro padrão; as diferenças significativas face ao controlo (ANOVA de uma via, seguida de teste Dunnett quando ( $p < 0,05$ )) são indicados através de asterisco. A exposição dos anfípodas a resíduos de tintas (laboratoriais ou de campo) induziu mortalidade em todos os tratamentos. A exposição dos animais a concentrações de 1%, 10%, e 100%, de resíduos da tinta anti-corrosão P1 foi significativamente diferente do controlo ( $p < 0,05$ ) (figura 25).

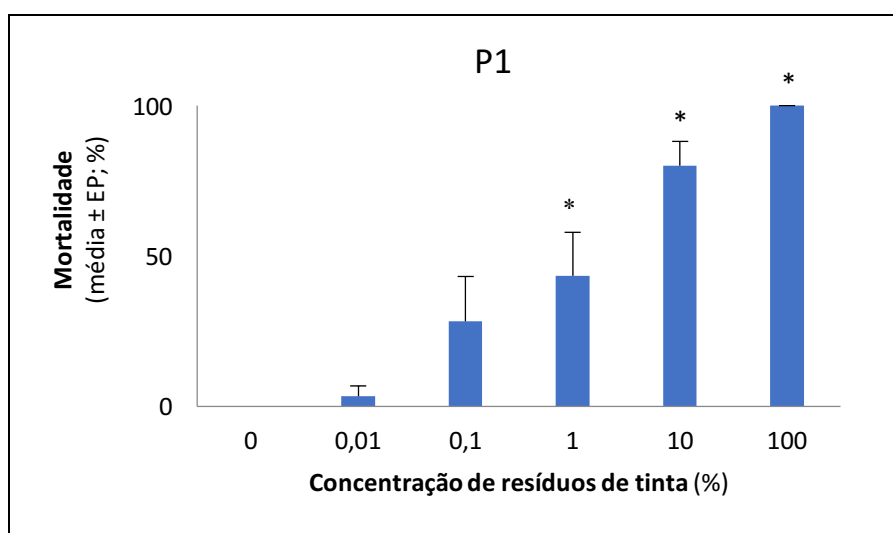


Figura 25 – Representação gráfica da mortalidade do anfípode *Corophium multisetosum* ao longo do gradiente de concentrações de exposição aos resíduos da tinta P1.

Os tratamentos com 10% e 100% de resíduos da tinta anti-corrosão P2 foram os únicos a induzir mortalidade significativa ( $p < 0,05$ ) (figura 26).

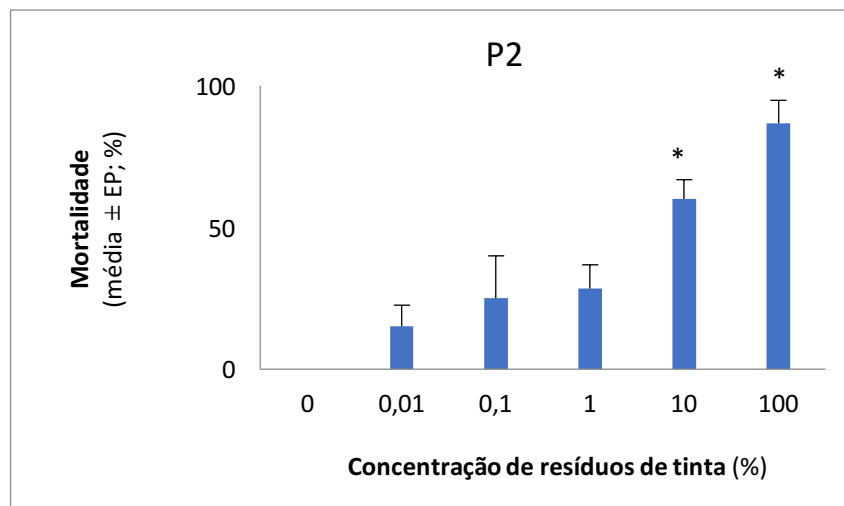


Figura 26 – Representação gráfica da mortalidade do anfípode *Corophium multisetosum* ao longo do gradiente de concentrações de exposição aos resíduos da tinta P2.

A exposição dos resíduos da TC1 causou mortalidade significativa, em todas concentrações testadas ( $p < 0,05$ ) (figura 27).

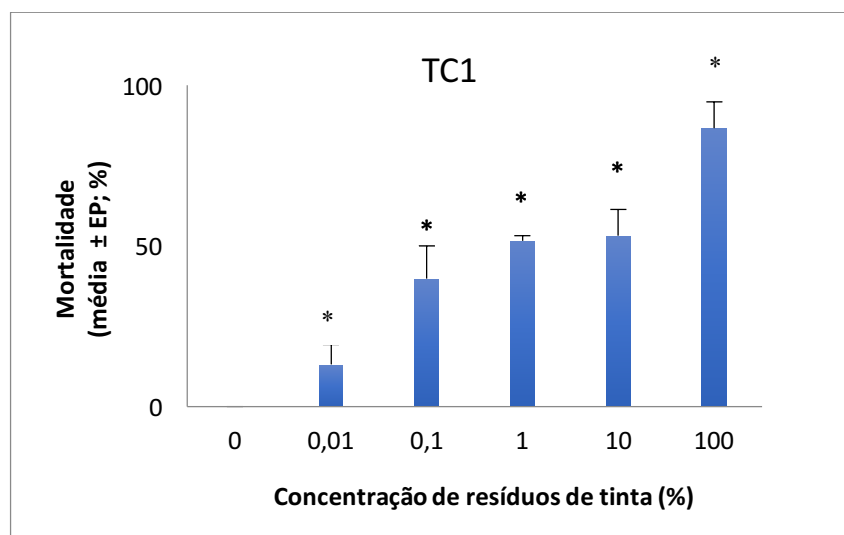


Figura 27 – Representação gráfica da mortalidade do anfípode *Corophium multisetosum* ao longo do gradiente de concentrações de exposição aos resíduos da tinta TC1.

Todos os tratamentos contendo resíduos da tinta TC2 induziram diferenças significativas face o controlo ( $p < 0,05$ ) (figura 28).

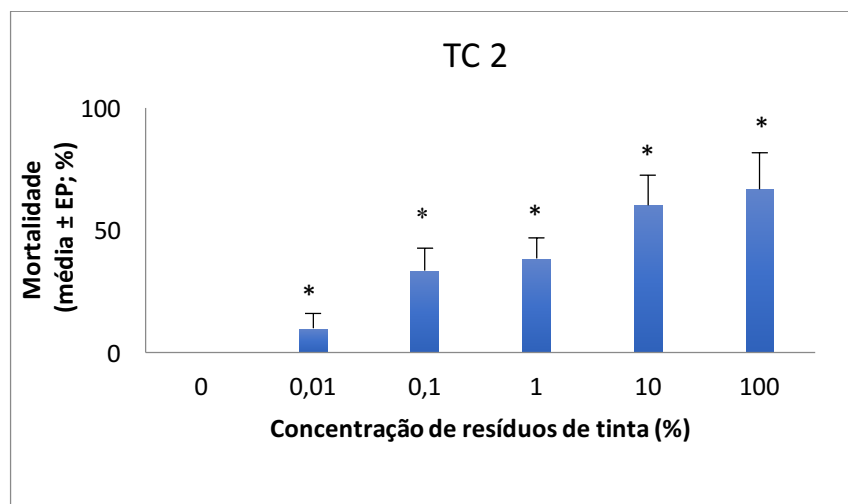


Figura 28 – Representação gráfica da mortalidade do anfípode *Corophium multisetosum* ao longo do gradiente de concentrações de exposição aos resíduos da tinta TC2.

A exposição dos resíduos da bicamada de tintas da marca 1 (B1) não induziu mortalidade estatisticamente significativa ( $p > 0,05$ ) (figura 29). Pelo contrário, os tratamentos com resíduos da bicamada de tinta da marca 2 (B2) induziram mortalidade superior comparativamente a concentração de exposição idênticas aos resíduos da B1. A concentração de 0,01% induziu 25 % de mortalidade e a concentração de 100% da bicamada induziu 73% de mortalidade (único tratamento estatisticamente significativo  $p < 0,05$ ) (figura 30)

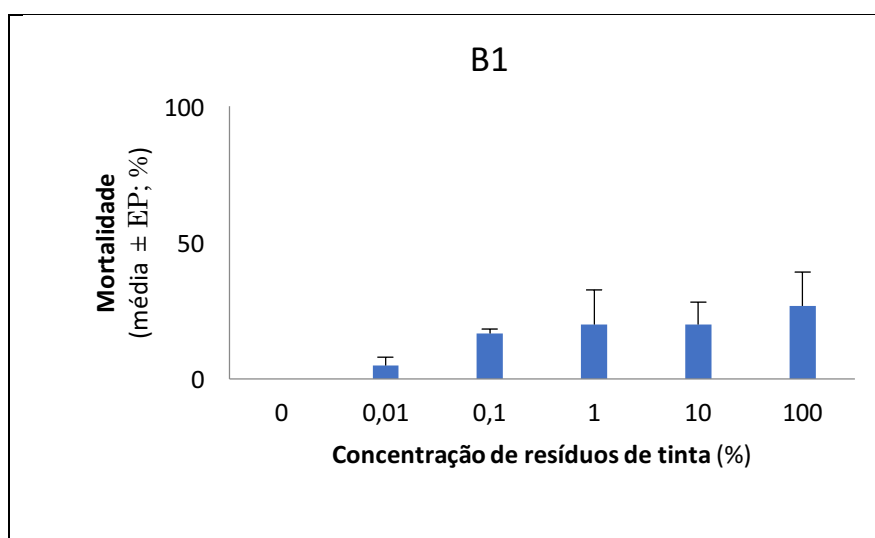


Figura 29 – Representação gráfica da mortalidade do anfípode *Corophium multisetosum* ao longo do gradiente de concentrações de exposição aos resíduos da bicamada 1 (tintas da marca 1).

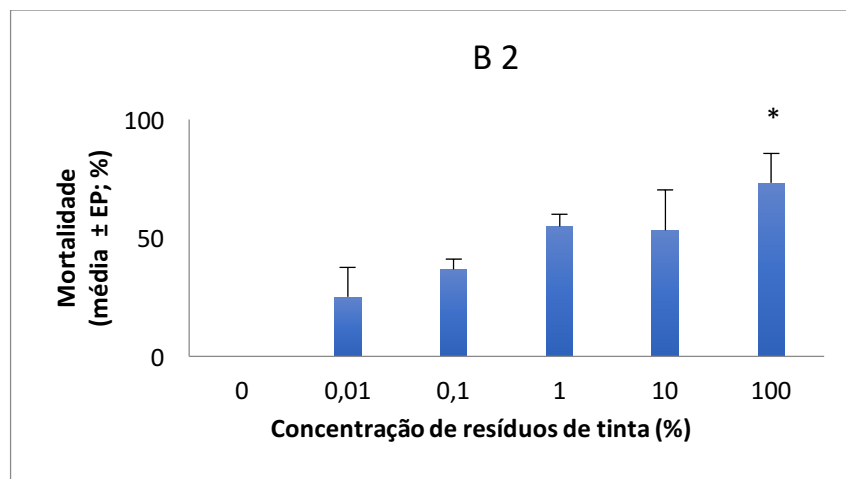


Figura 30 – Representação gráfica da mortalidade do anfípode *Corophium multisetosum* ao longo do gradiente de concentrações de exposição aos resíduos da bicamada 2 (tintas da marca 2).

Os resíduos de revestimentos da Navalria induziram diferenças significativas em todos os tratamentos face ao controlo ( $p < 0,05$ ). A exposição a 1%, 10%, e 100%, de resíduos provocaram mortalidade a todos os organismos (figura 31).

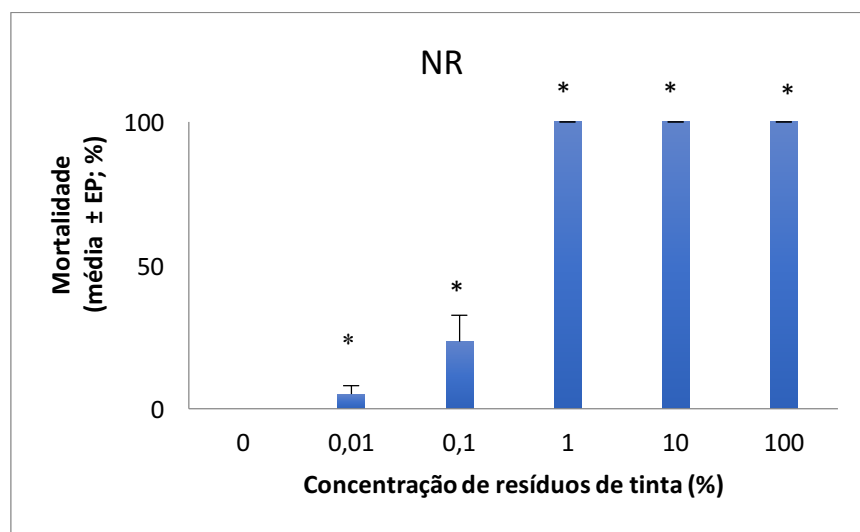


Figura 31 – Representação gráfica da mortalidade do anfípode *Corophium multisetosum* ao longo do gradiente de concentrações de exposição aos resíduos de tinta da Navalria.

As curvas dose-resposta relativas à exposição dos anfípodas aos resíduos das tintas anti-corrosão (P1 e P2), acabamentos (TC1 e TC2), bicamadas (B1 e B2) e da Navalria (NR) estão representadas na figura 32. A tabela 5 sintetiza os resultados obtidos nesta análise estatística, no qual se determinou a concentração letal ( $CL_{50}$ ) e o respetivo intervalo de confiança a 95% ( $IC_{95\%}$ ), com base num modelo matemático (3 ou 4 parâmetros) que melhor ajustou aos dados (pelo que se resulta da inspeção do valor da soma dos quadrados (SQ), o menor possível, e do valor de correlação ( $R^2$ ), o maior possível). Verifica-se que os valores



mais reduzidos de  $CL_{50}$  correspondem, tal como constatado nos gráficos anteriores, aos resíduos da bicamada 2 e da Navalria (figura 32 e tabela 5).

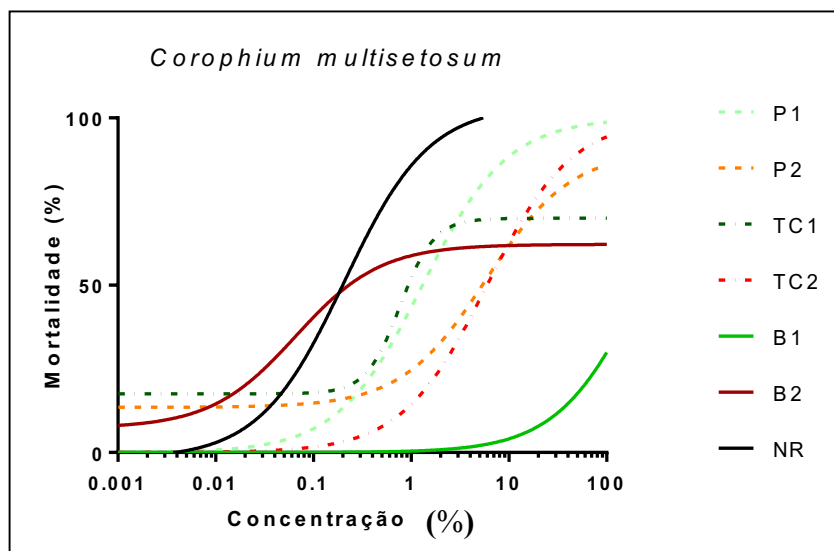


Figura 32 – Representação gráfica das curvas de dose resposta baseadas nos dados de mortalidade do anfípode *Corophium multisetosum* em função da concentração dos diferentes resíduos testados.

Tabela 5 – Toxicidade dos resíduos das tintas comerciais processadas laboratorialmente (P1: Primário Hempel; P2: Primário Jotun; TC1: Acabamento Hempel; TC2: Acabamento da Jotun; B1: Bicamada Hempel; B2: Bicamada Jotun) e dos resíduos recolhidos na Navalria (NR), no anfípode *Corophium multisetosum*. Compilação dos dados relativos as curvas dose-resposta, nomeadamente concentração média letal (que causa 50% da mortalidade;  $CL_{50}$ ), intervalo de confiança associado ( $IC_{95\%}$ ), soma absoluta dos quadrados (SQ) e valor de correlação ( $R^2$ ).

Tintas	$CL_{50}$ (mg/l)	$IC_{95\%}$	SQ	$R^2$
P1	1.31	0.65-2.60	5719	0.84
P2	5.88	1.16 -19.96	5264	0.78
TC1	0.77	0.01-34.93	8711	0.60
TC2	5.97	0.97-22.97	17588	0.20
B1	>100(234.4)	102-860	8832	0.21
B2	0.07	0.001-13.22	11665	0.47
NR	0.20	0.13-0.31	1537	0.96

### 3.4.2 Poliqueta *Hediste diversicolor*

A figura 33 sintetiza os resultados de sobrevivência dos poliquetas em virtude da sua exposição aos resíduos de tintas. Contrariamente aos resultados obtidos no ensaio com os anfípodes, verificou-se que os diferentes tratamentos não provocaram efeitos nos poliquetas, exceto um organismo que morreu na exposição a 1% de resíduos da Navalria (sobrevivência de 80%).

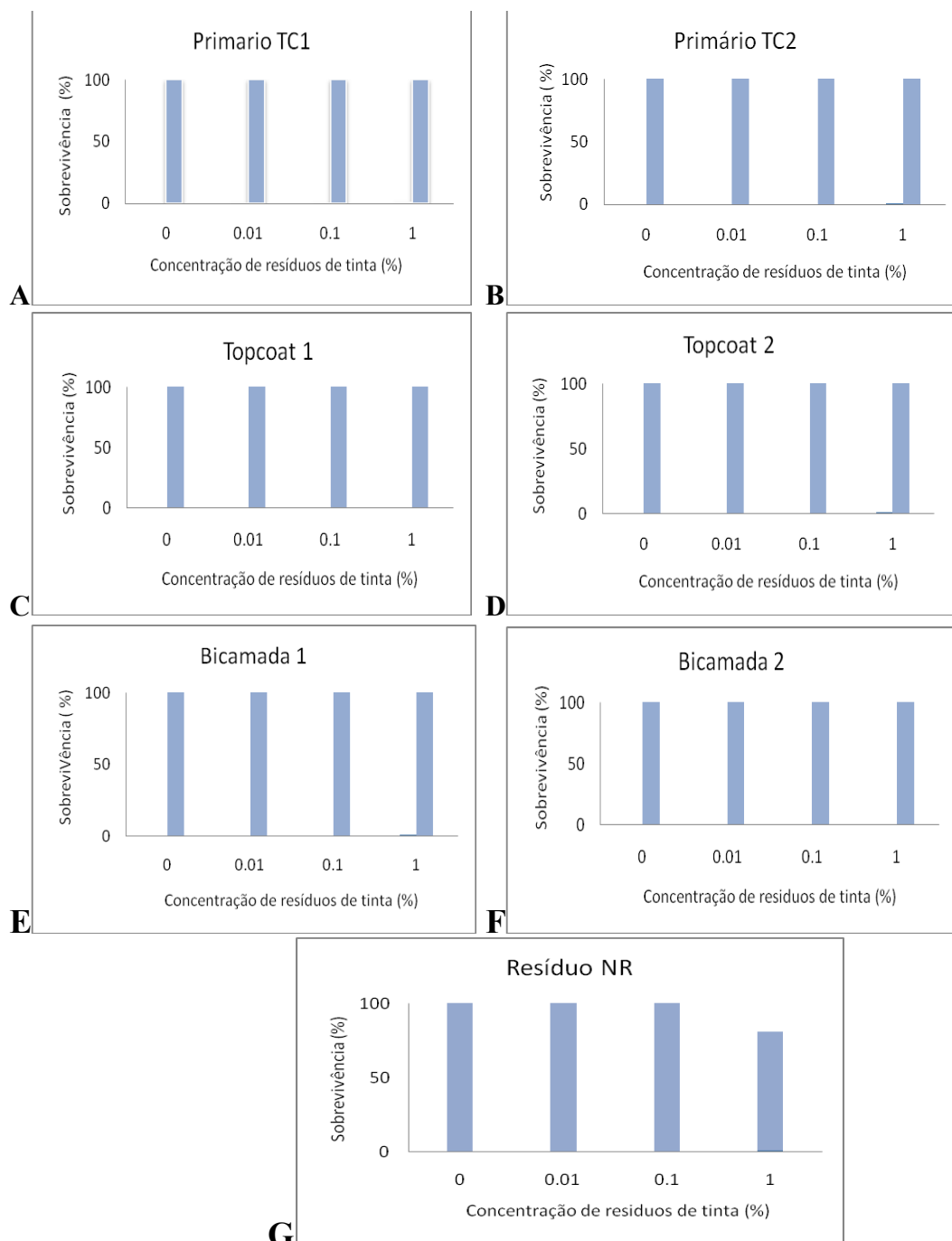


Figura 33 – Representação gráfica da sobrevivência do poliqueta *Hediste diversicolor* ao longo do gradiente de concentrações de exposição aos resíduos P1 (A), P2 (B), TC1 (C), TC2 (D), B1 (E), B2 (F) e Navalria (G)

### 3.5 Análise comparativa e holística dos resultados obtidos

A tabela 6 sintetiza os dados mais relevantes em termos de toxicidade e caracterização composicional, estrutural e granulométrica dos resíduos das tintas processadas laboratorialmente e recolhidas no campo.

Tabela 6 – Compilação dos principais dados de toxicidade e caracterização composicional, estrutural e textural dos resíduos das tintas comerciais processadas laboratorialmente (P1: Primário Hempel; P2: Primário Jotun; TC1: Acabamento Hempel; TC2: Acabamento da Jotun; B1: Bicamada Hempel; B2: Bicamada Jotun) e dos resíduos recolhidos na Navalria (NR).

<b>Tintas</b>	<b>Categorias de toxicidade</b>	<b>Principais Elementos</b>	<b>Fases cristalinas relevantes</b>	<b>Granulometria</b>
<b>P1</b>	Tóxico	Fe, Ti, O, Al, Mg, Si,	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{FeSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Heterogénea, com maior dominância de grãos médios
<b>P2</b>	Tóxico	Si, Al, Mg, O, Na, Fe, K	$\text{NaK}_3(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_8)$ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Heterogénea, com dominância de grãos grosseiros e médios
<b>TC1</b>	Muito tóxico	Fe, Si, Al, Ti, O, Cl, K	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2$	Heterogénea, com dominância de grãos grosseiros
<b>TC2</b>	Tóxico	Ca, Si, Al, O, Ti,	$\text{CaCO}_3$	Heterogénea, com dominância de grãos grosseiros e médios
<b>B1</b>	Não tóxico	P1+TC1	P1+TC1	Heterogénea, com dominância de grãos grosseiros
<b>B2</b>	Extremamente tóxico	P2+TC2	P2+TC2	Muito heterogénea, com dominância de grãos grosseiros
<b>NR</b>	Muito tóxico	Fe, Ti, Cu, Al, Mg, Na, Si, K, Ca, Cl, O, S	$\text{Ca}_3\text{SiO}_3\text{Cl}_2$	Muito heterogénea com dominância de grãos médios

## Discussão

### 4.1 Toxicidade de resíduos das tintas comerciais

Os fragmentos de tintas marítimas resultantes das atividades de construção e reparação naval representam uma importante fonte de contaminação em ambientes costeiros e marinhos (Thomas et al., 2003; Turner et al., 2008). No entanto, os impactos destes materiais nos ecossistemas marinhos e os efeitos nos organismos que os habitam são pouco conhecidos (Turner et al., 2003), sendo fundamentalmente focados no destino e comportamento dos resíduos das tintas marítimas anti-vegetativas (Singh et al., 2009; Parks et al., 2010). Não existem na literatura, à luz do nosso conhecimento, estudos de avaliação da toxicidade de resíduos de primário anti-corrosão e de revestimentos “top-coat”. De igual forma, são escassos os estudos focados na toxicidade deste tipo de revestimentos (Madsen et al., 2000). Contrariamente aos numerosos estudos baseados na toxicidade de revestimentos anti-vegetativos (por ex.: Löschau & Krätke, 2005; Ytreberg et al., 2010; Karlsson et al., 2010). Desta forma, o presente trabalho visa contribuir para a melhoria do estado da arte no que respeita aos efeitos da exposição de organismos estuarinos a resíduos de tintas recolhidas numa doca seca (que podem conter uma imensa variedade de tintas, incluindo primários e anti-vegetativas, recentes ou não), comparativamente ao efeito individual de resíduos de tintas de diferentes marcas e propriedades (anti-corrosão e acabamento), obtidas em laboratório. Apesar das naturais limitações do presente estudo, nomeadamente no número de espécies testadas ou na necessidade de recorrer a outras técnicas para quantificação elementar com limites de deteção inferiores e/ou capacidade de deteção de compostos orgânicos, o mesmo revelou a importância de combinar a ecotoxicologia com as ciências dos materiais e a química. Contrariamente aos resultados observados com os poliquetas, verificou-se uma clara dose-resposta na exposição dos anfípodes a todos os resíduos de tintas (laboratoriais ou de campo), o que sugere uma associação entre a toxicidade, ecologia da espécie e as propriedades estruturais, morfológicas e composicionais dos resíduos das tintas. Os anfípodes da espécie *Corophium multisetosum* são detritívoros não seletivos, alimentando-se de partículas, bactérias ou microalgas presentes no sedimento (Cunha et al., 2000). Depreende-se que a ingestão de detritos contendo pequenas partículas de tintas (ou apenas das partículas de tintas) durante o período da exposição tenha contribuído definitivamente para a toxicidade observada. Não é, contudo, de descartar que parte da toxicidade tenha ocorrido pela via aquosa, decorrente do contato direto com a água

contaminada pelos lixiviados das partículas das tintas, como foi proposto por Turner et al., (2009a) ao avaliar os efeitos de resíduos de tintas anti-vegetativas em algas marinhas. O estudo mostrou que a capacidade fotossintética, expressa pelo rácio  $F_v/F_m$ , da espécie *Ulva lactuca*, foi significativamente reduzida em concentrações de exposição superiores a 10 mg de resíduos/L. Neste mesmo estudo, Turner e colaboradores demonstraram que a taxa de libertação de iões metálicos (Cu e Zn) para a solução aquosa aumentou proporcionalmente ao aumento da concentração de resíduos de tintas, o que estará intimamente associado ao aumento proporcional da toxicidade (avaliada através da redução da resposta fotossintética) e à bioacumulação de Cu (Zn não foi bioacumulado de forma significativa devido à capacidade da alga regular o Zn internalizado e adsorvido). Noutros dois estudos Turner (2008, 2009b) demonstraram que organismos depositívoros (poliqueta *Arenicola marina*) e suspensívoros/filtradores (bivalve *Mytilus edulis*) são capazes de acumular constituintes metálicos de resíduos de tintas anti-vegetativas, nomeadamente Cu e Zn. Em ambos os estudos concluíram que tal se devia à combinação dos fenómenos de ingestão-digestão de sedimento contaminado e/ou de partículas das tintas e da exposição a água intersticial contaminada com os lixiviados destes resíduos, mecanismos de ação que deverão ser similares à espécie de *Corophium multisetosum*. Um outro estudo revelou que tintas anti-vegetativas livres de biocidas na sua composição foram mais tóxicas para a bactéria *Vibrio fischeri* e o crustáceo *Nitocra spinipes* comparativamente a tintas contendo biocidas (algumas delas contêm biocidas proibidos no mercado europeu) (Karlsson et al., 2010). Ora, os autores concluíram que o primeiro tipo de tinta liberta para o ecossistema aquático substâncias igualmente ou até mais tóxicas que os biocidas anti-vegetativos, conhecidos pelos seus efeitos tóxicos em espécies alvo e não-alvo (Karlsson et al., 2010). Pelo facto de atuarem por desgaste físico e de não conterem biocidas, estas tintas inovadoras não necessitam de aprovação da Diretiva relativa aos produtos biocidas (*Council Directive 98/8/EC*), acabando por ser reguladas apenas no âmbito do REACH, através da avaliação da perigosidade dos ingredientes individuais. De facto, os efeitos decorrentes da mistura de ingredientes e/ou da geração de outras substâncias durante ou após o processo de produção destas tintas são ignorados, tal como sucede nas tintas estudadas no presente trabalho. Ora, os sistemas de proteção anti-corrosão *sensu lato* são compostos por uma mistura complexa de substâncias, de até 40 componentes, cujos efeitos podem ser muito mais adversos quando comparados individualmente (Gade et al., 2012). Estes sistemas incluem tipicamente *binders* (usualmente componentes de base epóxidica, poliuretano, acrílica ou alquídica), pigmentos (orgânicos ou inorgânicos, podendo os inibidores de corrosão serem classificados nesta

categoria dependendo da sua concentração na tinta), componente de carga (minerais), solventes orgânicos voláteis e aditivos (p. ex. dispersantes, catalisadores, agentes de cura) (Gade et al., 2012). A comparação da toxicidade entre diferentes sistemas protetivos torna-se, deste modo, complexa devendo ser sempre realizada com precaução, pois cada tinta tem as suas especificidades em termos de ingredientes e respectivas concentrações.

As análises de FTIR, MEV-EDS e DRX aos resíduos das tintas utilizadas no presente estudo revelaram a presença de cargas minerais (ex. aluminossilicatos; carbonatos), óxidos de titânio (apenas no P1, TC1 e TC2) e ferro, (apenas no P1, TC1 e P2) ingredientes usualmente considerados inertes associados à componente de “carga” da tinta, com função de espessura, apoio da estrutura ou aumento do volume, opacidade e/ou de coloração. Entre os compostos detetados, os óxidos de ferro, largamente utilizado como pigmento de coloração, não têm toxicidade de acordo com a ECHA (Agência Europeia dos Produtos Químicos). O óxido de titânio - desconhece-se, se trata da sua forma convencional ou de uma forma nano-estruturada - poderá induzir efeitos tóxicos devido à sua foto-reatividade perante radiação UV e consequente toxicidade em organismos aquáticos (p.ex. Baker et al., 2014;) e humanos (p. ex. ECHA, 2017; muito recentemente foi proposto pelo Comité de Avaliação dos Riscos da ECHA como potencialmente cancerígeno). De acordo com a ECHA, o óxido de titânio, que foi detetado nos resíduos da P1, TC1, B1 e TC2, induz toxicidade crónica na vida aquática (H413; ECHA Infocard 100.210.555).

Nenhum dos revestimentos comerciais apresentou na sua composição metais com toxicidade elevada (e.g. Pb, Sb, Cr), em consonância com o cumprimento das normas ambientais em vigor.

Além dos elementos e fases detetadas no presente estudo, a análise das fichas de segurança das tintas testadas revela que estas são compostas por numerosos compostos de risco variável para os organismos aquáticos, onde se incluem por exemplo ingredientes do grupo dos hidrocarbonetos aromáticos, compostos organoclorados, aminas, amidas e as próprias bases poliméricas/epóxi (Tabela 7). Uma análise mais detalhada da Tabela 7 mostra que a tinta P1 é composta por 9 ingredientes perigosos, dos quais 5 são categorizados como “muito tóxico para os organismos aquáticos” (H400) e/ou “muito tóxico (H410) ou tóxico (H411) para os organismos aquáticos com efeitos duradouros”. A tinta P2 é composta por 4 ingredientes perigosos, 3 dos quais classificados nas categorias de maior severidade (H400, H410, H411). A informação de toxicidade dos ingredientes ativos de ambos os primários, conjuntamente com os resultados das técnicas de DRX e EDS (ex. óxidos de titânio na P1) parece, assim, suportar os resultados de toxicidade aguda no teste de exposição dos anfípodas *Corophium*

*multisetosum*, no qual o revestimento P1 é 4,5 vezes mais letal face à P2 (rácio calculado com base no  $CL_{50}$ ). Os acabamentos (TC1 e TC2) são compostos por 3 ingredientes perigosos para organismos aquáticos com efeitos duradouros (H410, H411 ou H413). A base polimérica da TC2 é mais tóxica comparativamente ao polímero TC1, quer em termos agudos (H400), quer em termos crónicos (H410). Ambos os revestimentos têm um ingrediente em comum, sebacato de bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), que apresenta elevada toxicidade aguda e crónica (H400, H411). Apesar desta diferenciação, os resíduos da tinta TC1 foram quase oito vezes mais tóxicos no anfípode face aos resíduos da tinta TC2, apesar de os últimos terem granulometria bastante inferior, o que se poderá dever à presença de elementos/compostos não detetados pelas técnicas utilizadas. Já os resíduos da bicamada B1 foram menos tóxicos do que seria expetável face aos resultados da exposição dos resíduos de P1 e TC1 em termos individuais (elevada toxicidade). Pelo contrário, a mistura de resíduos de revestimentos B2 (grãos mais finos) foi mais tóxica que os resíduos individualmente (P2 e TC2). Conclui-se, assim, que além das propriedades intrínsecas às tintas, a granulometria das partículas teve um importante papel na toxicidade de ambas as bicamadas. Adicionalmente, pode questionar-se, se a combinação de ambos os revestimentos poderá ter alterado a taxa de lixiviação, plasticidade, hidrofobicidade (associada à maior ou menor fluatibilidade e/ou adesão dos resíduos ao vidro dos contentores), entre outros aspetos que potenciaram a toxicidade.

Estudos de ecotoxicidade demonstraram que os lixiviados de componentes químicos de determinadas tintas anti-corrosão (base epóxi ou silicone) não induzem inibição de crescimento na espécie de microalga *Skeletonema costatum* e letalidade na espécie de copépode marinho *Acartia tonsa* (Madsen et al., 2000; Gade et al. 2011). No entanto, um outro estudo demonstrou os efeitos agudos da mistura de componentes de um primário anti-corrosão, bem como de componentes de um revestimento do tipo acabamento (bastante menos pronunciados), ambos da empresa Jotun, em duas espécies aquáticas de água doce, nomeadamente na microalga verde *Raphidocelis subcapitata* ( $CE_{50(\text{primário})}=2$  mg/L;  $CE_{50(\text{acabamento})}=77$  mg/L) e no microcrustáceo *Daphnia magna* ( $CE_{50(\text{primário})}=27$  mg/L;  $CE_{50(\text{acabamento})}=78$  mg/L) (Gade et al., 2012). Os resultados do presente estudo confirmaram esta tendência no caso dos revestimentos da Jotun, uma vez que os resíduos do primário P2 foram ligeiramente mais tóxicos para os anfípodas que os resíduos do acabamento TC2. O mesmo não sucedeu com os revestimentos da Hempel, uma vez que os resíduos do acabamento TC1 foram aproximadamente duas vezes mais letais para os anfípodas que os resíduos do primário P1, o que se poderá dever à composição química e/ou à lixiviação de

compostos da tinta TC1, tóxicos para o crustáceo *Corophium multisetosum*. A granulometria não será neste caso em particular um fator de enviesamento, uma vez que as partículas TC1 são muito maiores que as partículas P1.

Tabela 7 – Toxicidade e sua classificação de acordo com a regulamentação europeia (REACH/CLP) dos ingredientes das tintas testadas. Os dados compilados nesta tabela referem-se apenas a ingredientes que induzem efeitos de toxicidade em organismos aquáticos, de acordo com a ficha de segurança da tinta (cf. referências bibliográficas) e com a informação disponibilizada no portal da Agência Europeia dos Produtos Químicos.

Revestimento	Ingrediente	Microalgas (CE <sub>50</sub> )	Plantas aquáticas (CE <sub>50</sub> )	Crustáceos (CE <sub>50</sub> )	Peixes (CL <sub>50</sub> )	Classificação (REACH/CLP)
<b>P1</b> (Hempel®, Hempadur 45141; componentes base 45148 e agente de cura 97820)	resina epoxídica de peso molecular médio	n.d.	n.d.	>100	>100	TC2, H411*
	fenol, metilestirenado	15,0	n.d.	14,0-51,0	25,8	TC3, H412
	bisfenol-A-epicloridrina	>11,0	n.d.	1,40-1,70	3,10	TA2, H411
	1,3-bis(12- hydroxyoctadecanamide- N-mathyle)benzeno	>100	n.d.	n.d.	>100	TC4, H413
	acetato de n-butilo	n.d.	n.d.	44,0	n.d.	TC1, H410* TC2, H411*
	ácidos gordos, tall-oil, compostos com (Z)-N- 9-octadecenil-1, 3-propanodiamina (2:1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	TA1, H400 TC2, H411
	nafta de petróleo aromática leve	2,60	n.d.	6,14	9,22	TC2, H411
	trietilenotetramina	20,0	n.d.	31,1	330,0	TC3, H412
<b>P2</b> (Jotun®, Jotacote Universal; componentes A e B)	2,4,6- tri(dimetilaminometil)fenol	84,0	n.d.	n.d.	175,0	TC3, H412
	mistura bis-amida	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	TC4, H413
	aminas, C12-18- alquildimetil	0,0014	n.d.	n.d.	n.d.	TA1, H400 TC1, H410
	resinas epoxídicas (MW≤700)	n.d.	n.d.	1,40	3,1	TC2, H411
	4,4' Isopropilidenodifenol, Produto de reação oligomérica com 1-cloro-2, 3- epoxipropano, produto de reação com ácidos gordos, C18-unsatd., dimers	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	TC2, H411
<b>TC1</b> (Hempel®, Hempathane Topcoat 55210; componentes base 55219 e agente de cura 95370)	nafta de petróleo aromática leve	2,60	n.d.	6,14	9,22	TC2, H411
	base polimérica (ácido hidroxioctadecanóico, benzenodimetanamina e hexametenodiamina)	n.d.	>100	>100	>100	TC4, H413
	sebacato de bis(1,2,2,6, 6-pentametil-4-piperidilo)	n.d.	1,68	n.d.	0,97	TA1, H400 TC1, H410
<b>TC2</b> (Jotun®, Hardtop XP; componentes A e B)	hidrocarbonetos aromáticos C9	n.d.	n.d.	<10	<10	TC2, H411
	saís de alquilamónio (polímero)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	TA1, H400 TC1, H410
	sebacato de bis(1,2,2,6,6- pentametil-4-piperidilo)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	TA1, H400 TC1, H410

Legenda: A coluna da classificação contempla a informação relativa à(s) categoria(s) de toxicidade aguda (TA) e toxicidade crónica (TC) para os organismos aquáticos, que varia de 1 (a mais gravosa) a 4 (a menos gravosa), seguido do código de perigosidade utilizado na rotulagem do composto: H400 - Muito tóxico para os organismos aquáticos; H410 - Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros; H411 - Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros; H412 - Nocivo para os organismos aquáticos com efeitos duradouros; H413 - Pode provocar efeitos nocivos duradouros nos organismos aquáticos. Os valores de CL/E<sub>50</sub> são expressos em mg/L. n.d. – informação não disponibilizada na ficha de segurança. \* – informação não disponibilizada na ficha de segurança, mas consultada no website da ECHA.



## 4.2 Toxicidade de resíduos de tintas da doca seca da Navalria

Nos resíduos de tintas da doca seca da Navalria foram detetados os elementos Cl, Cu e S para além dos elementos mais típicos destas tintas (e já explorados na secção anterior). O elemento Cu é um elemento traço essencial ao metabolismo da maioria dos seres vivos e que faz parte da composição de determinadas proteínas; o Cl e S são elementos estruturantes em várias funções metabólicas, equilíbrio iónico e componentes de biomoléculas e/ou fluídos no mundo animal, sendo considerados como macrominerais, além do Ca, P, K, Mg e Na (Walker et al., 2004). No entanto, sob a forma elementar e/ou combinados com outros elementos, acima de determinados limites Cu, Cl e S podem tornar-se muito tóxicos para os organismos aquáticos, em geral. (Fisher et al., 1999; Walker et al., 2004; Wang et al., 2005), e para os crustáceos anfípodes, em particular (p. ex. Gin & O'Connor, 1978 (Cl); Reish, 1993 (Cu); Eriksson & Weeks, 1994 (Cu); Bat et al., 1999 (Cu); Fisher et al., 1999 (Cl); Sandberg-Kilpi et al., 1999 (S); Quintino et al., 2008 (descargas hipersalinas ricas em Cl e S). Por este motivo, Cu e/ou Cl e/ou S são frequentemente utilizados na composição de biocidas em tintas anti-vegetativas, nomeadamente óxido de cobre/cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), monossulfeto de cobre ( $\text{CuS}$ ), DCOIT ( $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NOS}$ ), Diclofluanida ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ), Irgarol<sup>®</sup> 1051 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{S}$ ), Diuron ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ ), TCMS Piridina ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{S}$ ), Piritiona de cobre ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ), Piritiona de zinco ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$ ), (Price & Readman, 2013). Assim, a presença de elementos como Cu, Cl e S, além de Na, K, Ca ou Mg, nos resíduos estudados poderá dever-se à combinação dos seguintes fatores:

- a) Presença de resíduos de água marinha, cuja composição elementar é muito similar aos resíduos da tinta (Mason & Moore, 1982; tabela 8);
- b) Contaminação por solos/sedimentos naturais (contendo contaminantes além dos elementos “base”) e/ou bactérias, algas, cracas, mexilhões, poliquetas, entre outros organismos marinhos (inteiros ou fragmentos) que aderem aos cascos de navios e que são removidos durante os processos de limpeza dos mesmos, decapagem e posterior re-pintura. Como se explicou anteriormente, os seres vivos têm na sua composição estes elementos.
- c) Utilização de biocida(s) em tinta(s) anti-vegetativa(s) comerciais, recentemente decapadas naquela doca seca e cuja composição química tenha um ou mais elementos comuns, tal como se demonstrou anteriormente.

Tabela 8 – Constituintes principais da água do mar (Mason &amp; Moore, 1982)

Ion	C1 = 19‰	Percent
Cl	18.980	55.05
Br	0.065	0.19
SO <sub>4</sub>	2.649	7.68
HCO <sub>3</sub>	0.140	0.41
F	0.001	0.00
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.026	0.07
Mg	1.272	3.69
Ca	0.400	1.16
Sr	0.008	0.03
K	0.380	1.10
Na	10.556	30.61
Total	34.477	99.99

A ausência de sinais efetivos de elementos altamente tóxicos (Cr, Pb, Sn, ...) (p. ex. Capone et al., 1983; Reish, 1993) nas análises realizadas parece demonstrar o cumprimento da Diretiva Europeia RoHS. Apesar das atuais restrições legais, o crómio hexavalente tem sido amplamente utilizado nas tintas anti-corrosão sob a forma de cromato de chumbo, um inibidor anti-corrosão de elevada performance e toxicidade (p. ex. Gottesfeld, 2015; Turner et al., 2015). Já o Pb tem sido amplamente utilizado na indústria dos revestimentos e tintas (Gottesfeld, 2015), incluindo os que se destinam a proteger estruturas marítimas, nomeadamente em primários (p. ex. tetróxido de chumbo, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de cor vermelha) ou em selantes (p. ex. sulfato de chumbo, PbSO<sub>4</sub>, de cor branca) para melhorar o processo de cura e/ou resistência à corrosão, bem como para efeitos de coloração e/ou opacidade (Turner et al., 2015), e em tintas anti-vegetativas sob a forma de compostos orgânicos de chumbo (Omae, 2003).

Apesar de não se dispor à data de uma análise elementar quantitativa dos resíduos da Navalria, é possível afirmar que o número de elementos potencialmente perigosos presentes nos mesmos é menor comparativamente a outros estudos similares a nível internacional. Elevadas concentrações de metais, nomeadamente Ba, Cd, Cr, Cu (até 35% do peso seco do sedimento), Ni, Pb, Sn e Zn (até 15% do peso seco do sedimento), foram detetados em fragmentos de tintas recolhidos em instalações de manutenção de embarcações no Reino Unido (Turner, 2010) e em fragmentos de tintas extraídos diretamente dos cascos de embarcações abandonadas em dois estuários Ingleses (neste estudo foi detetado Cu, Pb e Zn; Rees et al., 2014). Tintas de navios (no ativo ou abandonados) e resíduos de tintas presentes em docas secas de vários países europeus apresentam igualmente elevadas concentrações de Ba, Cr, Cu, Pb, Sn e Zn, evidenciando um potencial problema de contaminação ambiental (Turner et al., 2015). Na Suécia, em particular, os sedimentos próximos de marinas estão

fortemente contaminados com poluentes orgânicos persistentes (ex. TBT, hidrocarbonetos aromáticos, policlorobifenilos), além dos metais Pb, Hg, Zn, Cu, Cd, excedendo pelo menos 10 vezes os limites estipulados a nível nacional, na esmagadora maioria dos compostos estudados (Eklund & Eklund, 2014). A presença de estanho (Sn) é ainda uma realidade em tintas de embarcações dos países Bálticos; este elemento, que compõem o TBT e seus derivados, foi detetado em todas amostras, em valores que variaram os 25 e 18.000 mg por kg de tinta (Lagerström et al., 2017). Em Portugal não existem, tanto quanto se conhece, estudos sobre os níveis de contaminação orgânica ou metálica em tintas marítimas ou em resíduos destas tintas. No entanto, está bem documentado que, entre 2000 e 2006, os níveis de TBT e Cu nos sedimentos costeiros próximos de marinas e portos eram particularmente elevados (máximo (máx.) 0,66 µg Sn/g e 143,01 µg Cu/g de sedimento seco (s.s.) registado no Portinho da Arrábida). Nos locais próximos do porto de Aveiro os valores de TBT e Cu atingiram, no máximo, 0,17 µg Sn/g e 37,43 µg Cu/g s.s., respetivamente (Rato, 2009). Estudos mais recentes indicam que sedimentos em três locais junto à infraestrutura portuária de Aveiro estão fortemente contaminados com metais, nomeadamente Cu (máx. 26,22 µg/g s.s.), Cr (máx. 16,95 µg/g s.s.), Pb (máx. 15,25 µg/g s.s.), Ni (máx. 8,61 µg/g s.s.), Cd (máx. 0,20 µg/g s.s.), Hg (máx. 0,20 µg/g s.s.) e com o metalóide As (máx. 4,78 µg/g s.s.) (Velez et al., 2015). Importa realçar que apesar dos elevados valores observados na Ria de Aveiro, nenhum destes ultrapassa os limites definidos da Portaria nº 1450/2007, de 12 de Novembro, que fixa as regras do regime de utilização dos recursos hídricos estabelecido pelo Decreto – Lei nº 226-A/2007, de 31 de maio. O cobre é, no entanto, o único elemento a exceder, em ambos os trabalhos, o *Threshold Effect Level* (TEL=18,7 µg Cu/g s.s.), concentração abaixo da qual é expetável observar raramente efeitos biológicos adversos; o cobre é precisamente o elemento que está presente na maioria das tintas anti-vegetativas, e o contaminante que se destaca nos resíduos da Navalria, pelo que se pode supor que uma das fontes de contaminação antropogénica possa derivar precisamente das atividades de transporte marítimo e construção e reparação naval.

## Conclusões e trabalhos futuros

A ausência da maioria dos elementos metálicos de utilização muito restrita pela Diretiva Europeia RoHS (Cr, Sn, Hg, Cd, Pb) nos resíduos de tintas da doca seca da Navalria (onde se poderá ter recolhido amostras de tintas mais recentes e/ou históricas, anti-vegetativas e/ou anti-corrosão e/ou acabamentos, entre outras) e nos resíduos das tintas comerciais demonstra que a legislação ambiental de âmbito nacional e comunitária está a ser respeitada. A comparação dos resíduos dos revestimentos laboratoriais com os resíduos de campo não pode ser feita diretamente, uma vez que os últimos são uma mistura complexa de vários revestimentos com antiguidade e composição desconhecidas, incluindo tintas anti-vegetativas normalmente muito tóxicas para organismos não-alvo, assim como sedimentos e restos de organismos. No entanto, a ausência de elementos metálicos proibidos/restringidos pode justificar, pelo menos parcialmente, a menor toxicidade global dos resíduos laboratoriais (isolados ou misturados), cuja composição ainda pode ser bastante melhorada através da substituição dos ingredientes mais perigosos para o ambiente aquático.

Importa ainda realçar que alguns dos ingredientes perigosos das tintas (assinalados na tabela 7), apresentam também risco de bioacumulação, nomeadamente a nafta de petróleo aromática leve presente nas tintas da Hempel (P1 e TC1), a base polimérica da TC1 e os hidrocarbonetos aromáticos na tinta TC2, revelando que os efeitos tóxicos das tintas não se resumem apenas a efeitos agudos ou crónicos. Assim, a ausência de letalidade nas poliquetas *Hediste diversicolor*, que deverá estar primariamente associada às menores concentrações de exposição testadas ( $\leq 1$  mg/L), não significa a ausência de outro tipo de efeitos, nomeadamente efeitos sub-letais, sejam fisiológicos ou sub-celulares ou efeitos de bioacumulação. Estudos futuros deverão ter em consideração a utilização de outras espécies representativas do ecossistema estuarino e marinho, avaliação de outros parâmetros (p.ex.: marcadores de *stress* oxidativo ou de genotoxicidade), caracterização da solução aquosa durante exposição (p. ex.: determinação da concentração de elementos), avaliação da bioacumulação de elementos presentes nas tintas estudadas, entre outros aspetos. Importa ainda realçar o papel e os impactos dos invertebrados bentónicos no ciclo bio-geo-químico destas partículas, uma vez que, quando expostos a concentrações sub-letais, apresentam a capacidade de: (a) remobilizar vertical e horizontalmente partículas históricas, re-introduzindo estes e outros químicos nas camadas superiores do sedimento e na água intersticial ou expondo partículas de tintas a condições redutoras com efeitos desconhecidos, quando transportadas para camadas profundas e, (b) metabolizar e regular determinados

elementos metálicos tornando-os biodisponíveis para outros organismos. A atividade de bioturbação e os ciclos diurnos de migração vertical de alguns destes organismos, em função das marés, acabam por ter um papel preponderante na dinâmica bio-geo-química destas partículas, como todas as consequências que tal pode advir para o ecossistema.

Em trabalhos futuros recomenda-se que sejam empregues técnicas adicionais para caracterização de materiais, pois as técnicas utilizadas como FTIR, DRX, SEM-EDS são limitadas para quantificar os compostos orgânicos presentes em cada formulação. Recomenda-se ainda a inclusão de outras espécies relevantes nos testes de ecotoxicidade que representem diferentes níveis da cadeia trófica.

## Referências bibliográficas

1. Abreu, F. E. L., 2016. Biocidas anti-incrustantes de Terceira geração em sedimentos superficiais da costa brasileira. Tese de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande, 104 pp.
2. Almeida, E., Diamantino, T., de Sousa, O., 2007. Breve História das Tintas Anti-vegetativas. *Corrosão e Proteção de Materiais*, 26, 1.
3. Anderson, T. W., 1994. The statistical analysis of time series. Ed. Wiley classics library, 62 pp.
4. Arai, T., Harino, H., 2009. Ecotoxicology of Antifouling biocides. Springer Ed. 425 pp.
5. Astruca, A., Joliff, E., Chailan, J.-F., Aragon, E., Petter, C.O., Sampaio, C. H., 2009. Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings. *Progress in Organic Coatings*, 65, 158–168.
6. Baker, T. J., Tyler, C. R., Galloway, T.S., 2014. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organisms. *Environmental Pollution*, 186, 257–271.
7. Bat, L., Raffaelli, D., Marr, I. L., 1998. The accumulation of copper, zinc and cadmium by the amphipod *Corophium volutator* (Pallas). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 223, 2, 167–184
8. Beaumont, A. R., Tserpes, G., 1984. The effect on *Mytilus edulis* larvae of toxins leaching from paints. *Aquaculture*, 38 (4), 365–369.
9. Besten, P. J. D., Munawar, M., 2005. Ecotoxicological Testing of Marine and Freshwater Ecosystems. Taylor & Francis Ed. 293 pp.
10. Bighiu, M. A., 2017. Use and environmental impact of antifouling paint in the Baltic Sea. PhD thesis, Stockholm University, 44 pp.
11. Callister, Jr. W. D., Rethwisch, D. G., 2012. Ciência e engenharia de matérias uma introdução. 8ª edição. Editora LTC.
12. Cao, S., Wang, J., Chen, H., Chen D., 2011. Progress of marine biofouling and antifouling technologies. *Chinese Science Bulletin*, 56 (7), 598-612.
13. Capone, W., Mascia, C., Porcu, M., Masala, M. I. T., 1983. Uptake of lead and chromium by primary producers and consumers in a polluted lagoon, *Marine Pollution Bulletin*, 14, 97-102.
14. Castro, Í. B., Westphal, E., Fillmann, G., 2011. Tintas anti-incrustante de terceira geração novos biocidas no ambiente aquático. *Química Nova*, 34, 6, 1021-1031.
15. Costa, M. R., Marques, M. J., Gonçalves, R., Brites, C., Vieira, A. S., Santos, M., Diamantino T., 2011. Desempenho de diferentes esquemas de protecção anti-corrosiva.
16. Cunha, M. R., Moreira, M. H., Sorbe, J. C., 2000. The amphipod *Corophium multisetosum* (Corophiidae) in Ria de Aveiro (NW Portugal). II. Abundance, biomass and production. *Marine Biology*, 137, 651-660.
17. Diamantino, C., Alves, I. N., Gonçalves, R. P., Marques M. J. F., Costa, M. R., 2014. Esquemas de pintura para estruturas marítimas. *Corrosão e Proteção de Materiais*, 33, 3.

18. Diretiva 2002/95/EC do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de Janeiro de 2003 relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos. Jornal Oficial da União Europeia.
19. EPA, 1994. Methods for Assessing the Toxicity of Sediment-associated Contaminants with Estuarine and Marine Amphipods. Standard 600/R-94/025. Office of Research and Development, US. Environmental Protection Agency, USA.
20. Eriksson, S. P., Weeks, J., 1994. Effects of copper and hypoxia on two populations of the benthic *amphipod* *Corophium volutator* (Pallas). *Aquatic Toxicology*, 29, 1–2, 73–81.
21. Ficha de segurança da tinta anti-corrosão da marca Hempel®, referência Hempadur 45141 (componentes base 45148 e agente de cura 97820). <http://www.hempel.pt>
22. Ficha de segurança da tinta anti-corrosão da marca Jotun®, referência Jotacote Universal (Componente A e B). <http://www.jotun.pt>
23. Ficha de segurança do acabamento da marca Hempel®, Hemplathane Topcoat 55210; (componentes base 55219 e agente de cura 95370). <http://www.hempel.pt>
24. Ficha de segurança do acabamento da marca Jotun®, referência Hardtop XP (componentes A e B). <http://www.jotun.pt>
25. Fisher, D. J., Burton, D. T., Yonkos, L.T., Turley, S. D., Ziegler, G. P., 1999. The relative acute toxicity of continuous and intermittent exposures of chlorine and bromine to aquatic organisms in the presence and absence of ammonia. *Water Research*, 33, 760–768.
26. Frauches-Santos, C., Albuquerque, M. A., Oliveira, M. C. C., Echevarria, A., 2014. A corrosão e os agentes anticorrosivos. *Revista Virtual de Química*, 6, 2.
27. Gade, A. L., Heiaas, H., Lillicrap, A., Hylland, K., 2011. Ecotoxicity of paint mixtures: Comparison between measured and calculated toxicity. *Science of The Total Environment*, 435–436, 526–540.
28. Gade, A. L., Heiaas, H., Lillicrap, A., Hylland, K., 2012. Ecotoxicity of paint mixtures: Comparison between measured and calculated toxicity. *Science of The Total Environment*, 435–436, 526–540.
29. Gade, A. L., Heiaas, H., Thomas, K., Hylland, K., 2011. REACH exposure assessment of anticorrosive paint products – Determination of exposure from application and service life to the aquatic environment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 61, 332–339.
30. Ginn, T. C., O'Connor, J. M., 1978. Response of the estuarine amphipod *Gammarus daiberi* to chlorinated power plant effluent. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 6, 5, 459–469
31. Gottesfeld, P., 2015. Time to Ban Lead in Industrial Paints and Coatings. *Frontiers in Public Health*, 3, 144.
32. Guia sobre proteção anticorrosiva de estruturas de aço por esquemas de pinturas. <http://www.hempel.pt> (Acesso 29.03.2017)
33. Jenny, K., Erik, Y., Britta, E., 2009. Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environmental Pollution*, 158, 681–687

34. Karlsson, J., Ytreberg, E., Eklund, B., 2010. Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environmental Pollution*, 158, 681–687
35. Lagerström, M., Strand, J., Eklund, B., Ytreberg, E., 2017. Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls. *Environmental Pollution*, 220, 1333–1341.
36. Lopes, A. B., 2000. Apontamentos da disciplina “Caracterização de materiais”. Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro.
37. Lopes, A. B., 2015. Apontamentos da disciplina “Técnicas e caracterização de materiais”. Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro.
38. Löschau, M., Krätke, R., 2005. Efficacy and toxicity of self-polishing biocide-free antifouling paints. *Environmental Pollution*, 138, 260-267.
39. Madsen, T., Samsøe-Petersen, L., Gustavson K., Rasmussen, D., 2000. Ecotoxicological assessment of antifouling biocides and nonbiocidal antifouling paints. *The Danish Environmental Protection Agency*. Environmental Project No. 531.
40. María, G., Juan C. C., Juan, B., 2012. Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. 13, 261-284. *In: The ophanides, T (Ed.) Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*.
41. Mason, B., Moore, C. B., 1982. Principles of Geochemistry. John Wiley & Sons, New York, USA. 344 pp
42. Meneses, C. T., 2007. Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 142 pp.
43. Nikolic, G., Zlatkovic, S., Cakic, M., Cakic, S., Rajic, L. C. Z., 2010. Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy Gysystems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors*, 10, 684-696.
44. Omae, I., 2003. Organotin antifouling paints and their alternatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 17, 81-105.
45. Papaioannou, A., 2003. Environmental implications, related to the shipbuilding and ship repairing activity in Greece. *Pomorski Zbornik*, 41, 1, 241-252.
46. Parks, R., Donnier-Marechal, M., Frickers, P. E., Turner, A., Readman, J. W., 2010. Antifouling biocides in discarded marine paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1226–1230
47. Price, A. R. G., Readman, J., 2013. Booster biocide antifoulants: is history repeating itself? Late lessons from early warnings: science, precaution, innovation. Part B: Emerging lessons from ecosystems, European Environment Agency (EEA), pp. 265–278.
48. Quintino, V., Rodrigues, A. M., Freitas, R., Ré, A., 2008. Experimental biological effects assessment associated with on-shore brine discharge from the creation of gas storage caverns. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 79, 3, 525–532.
49. Rato, M., 2009. Spatial and temporal evolution of TBT pollution in the Portuguese coast. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 236 pp.



50. Rees, A., Turner, A., Comber, S., 2014. Metal contamination of sediment by paint peeling from abandoned boats, with particular reference to lead. *Science of The Total Environment*, 494–495, 313–319.
51. Reish, D. J., 1993. Effects of metals and organic compounds on survival and bioaccumulation in two species of marine gammaridean amphipod, together with a summary of toxicological research on this group. *Journal of Natural History*, 27, 781–794.
52. Sandberg-Kilpi, E., Vismann, B., Hagerman, L., 1999. Tolerance of the Baltic amphipod *Monoporeia affinis* to hypoxia anoxia and hydrogen sulfide. *Ophelia*, 50, 61–68.
53. Santos, J. M. N., 2009. Utilização de invertebrados bentónicos em ecotoxicologia sedimentar. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 58 pp.
54. Silva, L. F. M., 2012. Comportamento mecânico dos materiais. Ed. *Publindústria*, 408 pp.
55. Singh, N., Turner, A., 2009. Trace metals in antifouling paint particles and their heterogeneous contamination of coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 559–564.
56. Sousa, A. C., 2004. Estudo do impacto da poluição por tributilestanho (TBT) na costa portuguesa. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 112 pp.
57. Stuart, B., 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Jonh Wiley & Sons, Ltd.
58. Thomas, K. V., McHugh, M., Hilton, M., Waldock, M., 2003. Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles. *Environmental Pollution* 123, 153–161.
59. Trovati, G., Sanches, E.A., Neto, S. C., Mascarenhas, Y. P., Chierice, G. O., 2010. Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 263–268.
60. Turner, A., Barrett, M., Brown, T., 2009b. Processing of antifouling paint particles by *Mytilus edulis*. *Environmental Pollution*, 157, 215–220.
61. Turner, A., Pollock, H., Brown, M.T., 2009a. Accumulation of Cu and Zn from antifouling paint particles by the marine macroalga, *Ulva lactuca*. *Environmental Pollution*, 157, 2314–2319.
62. Turner, A., Singh, N., Millard, L., 2008. Bioaccessibility and bioavailability of Cu and Zn in sediment contaminated by antifouling paint residues. *Environmental Science Technology*, 42, 8740–8746
63. Velez, C., Figueira, E., Soares, A., Freitas, R., 2015. Spatial distribution and bioaccumulation patterns in three clam populations from a low contaminated ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 155, 114–125.
64. Walker, C. H., Hopkin, S. P., Sibly, R. M., Peakall, D. B., 2004. Principles of Ecotoxicology. Taylor & Francis, New York, USA. 326 pp
65. Wang, W. -X., Rainbow, P. S., 2005. Influence of metal exposure history on trace metal uptake and accumulation by marine invertebrates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61(2), 145–159.

66. Ytreberg, E., Karlsson, J., Eklund, B., 2010. Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater. *Science of The Total Environment*, 408, 2459–2466.
67. Zheludkevich, M. L., Tedim, J., Ferreira, M. G. S., 2012. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta*, 82, 314-323.

## Webgrafia

- ✓
- ✓ <http://www.ecologia.ib.usp.br>. Acesso 25.05.2017.
- ✓ <https://echa.europa.eu/el/substance-information/-/substanceinfo/100.028.951>. Acesso 22.06.17
- ✓ <https://echa.europa.eu/pt/-/titanium-dioxide-proposed-to-be-classified-as-suspected-of-causing-cancer-when-inhaled>. Acesso 22.06.17
- ✓ <https://echa.europa.eu/pt/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/215574/1119821>. Acesso 22.06.17
- ✓ <https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.029.040>. Acesso 22.06.17
- ✓ <https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.210.555>. Acesso 22.06.17
- ✓ <https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.013.839>. Acesso 22.06.17
- ✓ <https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.033.511>. Acesso 20.06.17
- ✓ <http://www.nieuwsbladtransport.nl>. Acesso 19.07.2017

## **Anexos**

Tabela A1 – Revisão da literatura sobre a toxicidade de biocidas utilizados em tintas anti-incrustantes de terceira geração sobre diversos grupos de organismos (CE, concentração efetiva, CL concentração letal) (Castro & Fillamann, 2011; Abreu et al., 2016).

Biocida	Grupo	Espécie	Parâmetros	Concentração (µg/L)
Irgarol® 1051	Alga	<i>Skeletonema costatum</i>	CE <sub>50</sub> (120h)	0,43
		<i>Dunaliella tertiolecta</i>		0,56
	Peixe	<i>Menidia beryllina</i>	CL <sub>50</sub> (96 h)	1,580
		<i>Cyprinodon variegatus</i>		3,500
	Crustáceo	<i>Acartia tonsa</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	714
		<i>Mysidopsis juniae</i>	CL <sub>50</sub> (96 h)	310
		<i>Kalliapseudes schubartii</i>		5600
Diuron	Algas	<i>Chaetoceros gracilis</i>	CE <sub>50</sub> (72h)	36,0
		<i>Dunaliella tertiolecta</i>	CE <sub>50</sub> (96h)	0,7
	Crustáceo	<i>Artemia Salina</i>	CE <sub>50</sub> (24 h)	3,011
		<i>Acartia tonsa</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	1,486
		<i>Mysidopsis juniae</i>	CL <sub>50</sub> (96h)	589
	Ouriço	<i>Kalliapseudes schubartii</i>	n.d	7,560
		<i>Paracentrontus lividus</i>	CE <sub>50</sub> (48h)	2,390
		<i>Lytechinus variegatus</i>	CE <sub>50</sub> (24h)	3,335
DCOIT (Sea-Nine™211)	Alga	<i>Skeletonema costatum</i>	CL <sub>50</sub> (96h)	13,9
	Peixe	<i>Cyprinodon Variegatus</i>		20,5
Clorotalonil	Alga	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	CE <sub>50</sub> (96h)	64,0
	Peixe	<i>Pimephales promelas</i>	CL <sub>50</sub> (96h)	22,6
Diclofluanida	Bactéria	<i>Vibrio fisheri</i>	CE <sub>50</sub> (15min)	15,7
	Alga	<i>Selenastrum capricornotum</i>	CE <sub>50</sub> (72 h)	21
	Crustáceos	<i>Daphnia magna</i>	CE <sub>50</sub> (48 h)	1,330
	Molusco	<i>Mytilus edulis</i>	n.d	81
	Ouriço	<i>Paracentrontus lividus</i>	n.d	627

	Nematóde	<i>Ciona intestinalis</i>	CE <sub>50</sub> (24 h)	283
Tiram	Alga	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	CE <sub>50</sub> (96 h)	1,000
	Crustáceo	<i>Daphnia magna</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	210
	Peixe	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CE <sub>50</sub> (60 dias)	0,64
TCMBT	Bactéria	<i>Vibrio fisheri</i>	CE <sub>50</sub> (15min)	58,0
	Alga	<i>Selenastrum capricornotum</i>	CE <sub>50</sub> (30h)	7,8
	Crustáceo	<i>Daphnia magna</i>	CE <sub>50</sub> (48h)	6,8
TPBP	Alga	<i>Skeletonema costatum</i>	CL <sub>50</sub> (72h)	2,2
	Crustáceo	<i>Artemia Salina</i>	n.d	130
Ziran	Alga	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	CE <sub>50</sub> (96 h)	1,200
	Peixe	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CE <sub>50</sub> (60 dias)	1,5

Legenda: n.d. – informação não disponibilizada no artigo de revisão consultado.

Tabela A2 – Média diária (MD) e desvio padrão (DP) do potencial de hidrogénio (pH), oxigénio dissolvido (O2), Temperatura T (°C) Salinidade (S) por concentração, durante os 10 dias de teste dos organismos *Corophium multisetosum*

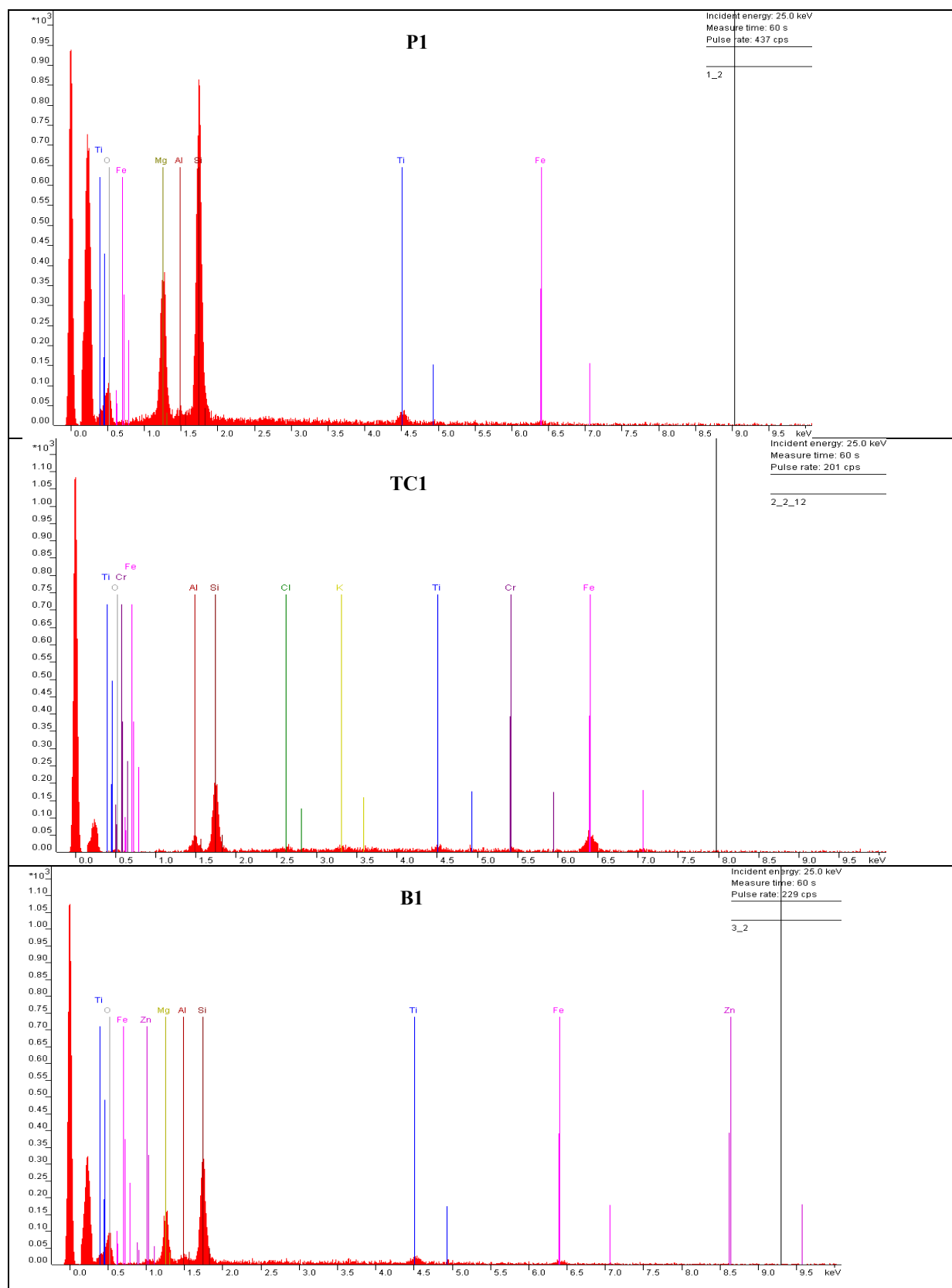
Tinta	Concentração	pH		O2		T (°C)		S	
		MD	DP	MD	DP	MD	DP	MD	DP
P1	Controlo	7,3	0,1	82,0	58,1	20,9	3,3	8,8	1,0
	0,01	7,4	0,1	88,3	49,7	20,8	3,4	10,8	1,3
	0,1	7,4	0,2	89,6	41,5	20,8	3,4	10,0	0,0
	1	7,5	0,1	95,9	36,1	20,8	3,4	10,0	0,5
	10	7,6	0,2	89,9	35,7	20,8	3,4	10,3	0,7
	100	7,5	0,2	101,2	39,0	20,8	3,4	10,7	2,2
P2	0,01	7,3	0,1	88,6	46,3	20,8	3,4	10,1	0,3
	0,1	7,3	0,2	90,2	48,2	20,8	3,4	9,9	0,3
	1	7,4	0,1	96,9	39,7	20,8	3,4	9,7	0,4
	10	7,7	0,3	85,6	50,1	20,8	3,4	10,5	1,5
	100	7,6	0,2	98,9	35,0	20,8	3,4	9,8	0,5
TC1	0,01	7,4	0,2	78,3	48,0	20,8	3,4	9,8	0,3
	0,1	7,4	0,1	83,3	33,3	20,8	3,4	9,6	0,5
	1	7,4	0,2	90,0	39,4	20,8	3,4	9,6	0,5
	10	7,5	0,2	88,8	42,0	20,8	3,4	11,3	2,5
	100	7,5	0,1	101,7	41,0	20,8	3,4	10,2	0,9
TC2	0,01	7,4	0,1	77,0	58,1	20,8	3,4	9,7	0,5
	0,1	7,4	0,1	88,3	43,5	20,8	3,4	9,6	0,5
	1	7,4	0,2	90,1	41,7	20,8	3,4	9,5	0,7
	10	7,8	0,3	91,9	46,3	20,8	3,4	10,9	2,1
	100	7,7	0,3	95,7	49,2	20,8	3,4	9,6	0,7
B1	0,01	7,5	2,4	86,1	61,0	20,8	3,4	9,8	0,6
	0,1	7,4	0,2	95,8	50,1	20,8	3,4	9,4	0,8
	1	7,4	0,2	95,2	51,6	20,9	3,3	9,2	0,6
	10	7,5	0,2	92,5	51,2	20,9	3,3	10,3	1,8
	100	7,5	0,2	103,7	50,3	20,9	3,3	10,0	1,0
B2	0,01	7,3	0,2	93,0	49,4	20,9	3,3	9,1	0,8
	0,1	7,3	0,2	82,4	43,5	20,9	3,3	9,1	0,9
	1	7,4	0,2	89,9	54,4	20,9	3,3	9,2	0,6
	10	7,7	0,2	86,0	43,2	20,9	3,3	10,3	0,9
	100	7,8	0,2	98,9	47,7	20,9	3,3	10,5	1,7
NR	0,01	7,5	0,2	84,8	49,8	20,9	3,3	9,0	0,8
	0,1	7,3	0,2	86,3	46,0	20,9	3,3	8,7	1,3
	1	7,4	0,2	102,4	70,2	20,9	3,3	8,9	1,0
	10	7,5	0,2	107,0	61,3	20,9	3,3	10,3	1,2
	100	7,4	0,2	120,9	69,0	20,9	3,3	9,5	0,8

Tabela A3 – Média diária (MD) e desvio padrão (DP) do potencial do hidrogénio (pH), oxigénio dissolvido (O<sub>2</sub>), Temperatura T (°C) Salinidade (S) por concentração, durante os 10 dias de teste dos organismos *Poliquetas Hediste diversicolor*.

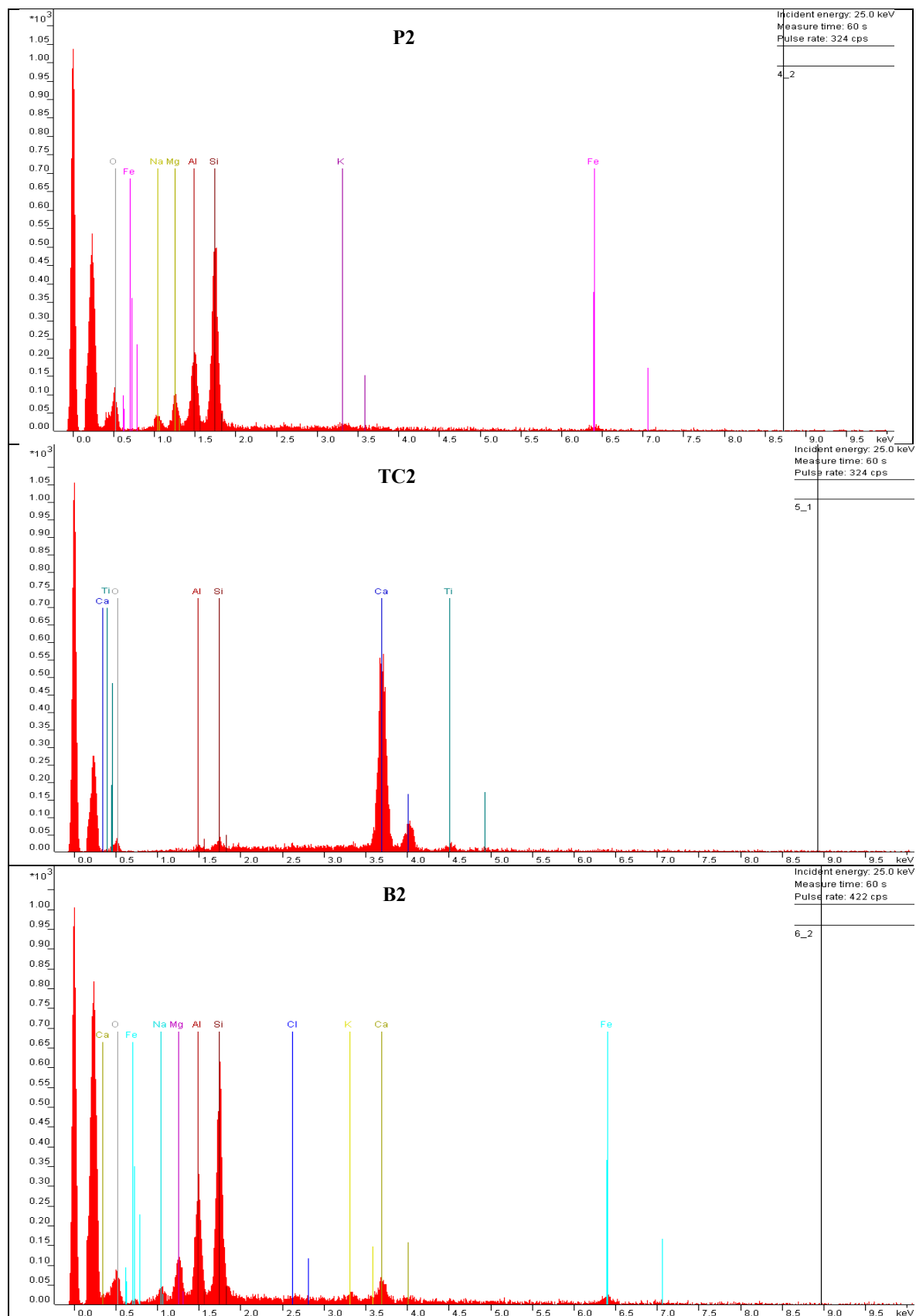
Tintas	Concentração	pH		O <sub>2</sub> %		T (°C)		S	
		MD	DP	MD	DP	MD	DP	MD	DP
	<b>Controlo</b>	7,9	0,2	80,0	61,7	19,0	0,0	35,0	0,0
P1	0,01	8,0	0,4	75,0	20,4	19,0	0,0	36,0	3,5
	0,1	7,9	0,4	73,0	18,9	19,0	0,0	39	3,3
	1	7,7	0,3	74,0	19,7	19,0	0,0	36	3,1
P2	0,01	7,9	0,3	75,0	124,0	19,0	0,0	35,0	2,4
	0,1	7,9	0,3	78,0	26,3	19,0	0,0	37,0	3,2
	1	7,9	0,4	73,0	22,3	19,0	0,0	37,0	3,1
TC1	0,01	7,9	0,2	77,0	20,5	19,0	0,0	36,0	2,5
	0,1	7,9	0,2	89,0	17,5	19,0	0,0	36,0	3,5
	1	8,0	0,2	89,0	15,8	19,0	0,0	35,0	4,0
TC2	0,01	7,9	0,3	89,0	30,9	19,0	0,0	37,0	3,2
	0,1	7,9	0,3	80,0	42,4	19,0	0,0	37,0	2,8
	1	8,0	0,3	80,0	41,4	19,0	0,0	38,0	3,8
B1	0,01	7,8	0,4	86,0	44,4	19,0	0,0	36,0	3,2
	0,1	7,9	0,2	80,0	56,8	19,0	0,0	35,0	3,8
	1	7,9	0,3	91,0	20,4	19,0	0,0	36,0	3,3
B2	0,01	7,8	0,4	87,0	47,4	19,0	0,0	37,0	3,8
	0,1	7,8	0,4	89,0	57,3	19,0	0,0	39,0	2,7
	1	7,9	0,3	86,0	49,7	19,0	0,0	36,0	3,6
NR	0,01	7,9	0,3	88,0	28,2	19,0	0,0	36,0	3,8
	0,1	7,9	0,2	86,0	36,6	19,0	0,0	35,0	4,9
	1	7,8	0,3	87,0	38,8	19,0	0,0	37,0	3,5



## Mapas EDS numa escala ampliada dos pós obtidos nos sistemas P1, TC1, B1



## Mapas de EDS numa escala ampliada dos pós obtidos nos sistemas P2, TC2, B2.



## Mapa de EDS numa escala ampliada do pó resultante do resíduo da Navalria.

